

SÉRIE A, N° 3164.

N° D'ORDRE : 4036.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉ JOUAN

Ancien élève de l'École Normale Supérieure
Agrégré de l'Université.

- 1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des vitesses de réaction entre gaz et liquides.
ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'OXYDATION PAR L'OXYGÈNE
MOLÉCULAIRE DES SOLUTIONS AMMONIACALES DE CHLORURE
COBALTEUX ET DES SOLUTIONS DE DITHIONITE DE SODIUM.
- 2^e THÈSE. — LA CHIMIE DU PLUTONIUM.

Soutenues le 20 juin 1956 devant la Commission d'Examen:

MM. A. KIRRMANN,	<i>Président.</i>
P. GRIVET,	} <i>Examineurs</i>
P. SOUCHAY.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

—
1959

SÉRIE A, N° 3164.

N° D'ORDRE : 4036.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉ JOUAN

Ancien élève de l'École Normale Supérieure
Agrégré de l'Université.

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des vitesses de réaction entre gaz et liquides.
ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'OXYDATION PAR L'OXYGÈNE
MOLÉCULAIRE DES SOLUTIONS AMMONIACALES DE CHLORURE
COBALTEUX ET DES SOLUTIONS DE DITHIONITE DE SODIUM.

2^e THÈSE. — LA CHIMIE DU PLUTONIUM.

Soutenues le 20 juin 1956 devant la Commission d'Examen :

M. A. KIRRMANN,	<i>Président</i>
P. GRIVET,	} <i>Examineurs</i>
P. SOUCHAY.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

—
1959

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	THELLIER	T	Physique du Globe.
FOCH	T	Mécanique physique et Expérimentale.	AUDUBERT	T	Electrochimie.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	GRIVET	T	Radioélectricité.
JOB	T	Chimie générale.	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	QUELET	T	Chimie organique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	JUNG	T	Pétrographie.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	WIEMANN	T	Chimie organique structurale.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	DESTOUCHES		Théories physiques.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	M. PRUVOST	T	Géologie.
WYART	T	Minéralogie.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	HOCART	T	Minéralogie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
FAVARD	T	Mécanique générale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
COULOMB	T	Physique du Globe.	SCHWARTZ	T	Méth. mathématiques de la Physique.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	MALAVARD	T	Aviation.
P. DRACH	T	Zoologie.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
KASTLER	T	Physique.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
ÉPHRUSSI	T	Génétique.	BÉNARD		Chimie (P.C.B.).
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	BUVAT		Botanique (E.N.S.).
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
ARNULF	T	Optique appliquée.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
M. MORAND	T	Physique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
SOLLEILLET	T	Physique.	CHADEFAUD		Botanique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	DESTRIAU		Physique (M.P.C.).
DANJON	T	Astronomie.	M ^{lle} LE BRETON		Physiologie générale.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	SALEM		Mathématiques générales.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	LELONG	T	Mathématiques générales.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
PETIT	T	Biologie maritime.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	FRANÇON	T	Physique (M.P.C.).
GALLIEN	T	Embryologie.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
EICHORN	T	Biologie Végétale (P.C.B.).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (P.C.B.).	PISOT	T	Calcul des Probabilités.
			E. ROCH	T	Géologie.
			SCHATZMANN		Astrophysique.
			TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
			ZAMANSKY	T	Mathém. générales.

Secrétaire Général..... C. MONIER



PREMIÈRE PARTIE

Choix, mise au point et description de la méthode expérimentale.

INTRODUCTION

La mesure de la vitesse de réaction entre un gaz et un liquide est toujours une opération très délicate. Aux difficultés inhérentes à toute étude de cinétique chimique, dues notamment à la complexité du mécanisme de la réaction, aux effets catalytiques fortuits et à l'action imprévisible des parois, vient s'ajouter un élément d'incertitude nouveau, du fait qu'il est presque toujours très difficile de connaître la concentration c du gaz dans le liquide, concentration qui peut avoir une valeur quelconque comprise entre 0 et la concentration de saturation c_s . Il semble que peu d'investigateurs se soient attachés à vaincre simultanément toutes ces difficultés. En particulier, la double possibilité d'hétérogénéité de la réaction, due à l'action des parois, d'une part, et à l'existence d'une surface de séparation entre les phases liquide et gazeuse, d'autre part, paraît avoir échappé à beaucoup d'entre eux. C'est vraisemblablement à cela qu'est due l'incohérence de l'ensemble des résultats expérimentaux que l'on trouve dans la littérature sur ce sujet. Sans doute la grande diversité des modes opératoires employés permet-elle dans bien des cas d'expliquer les différences entre les résultats

obtenus par plusieurs expérimentateurs étudiant une même réaction, mais il n'en subsiste pas moins de nombreuses divergences et contradictions, tant dans les résultats eux-mêmes que dans leur interprétation.

Tous les mémoires traitant de l'absorption des gaz par les liquides peuvent être classés dans l'un ou l'autre des deux groupes suivants :

Dans le premier groupe, les auteurs ont essentiellement pour but l'étude de la cinétique de la réaction entre les gaz et les liquides. Ils cherchent donc à se placer dans des conditions qui facilitent au maximum cette étude, c'est-à-dire qu'ils maintiennent autant que possible le liquide saturé de gaz, la réaction entre le composant actif du liquide et le gaz dissous pouvant alors être considérée comme homogène. En général, ils s'efforcent d'éliminer aussi complètement qu'ils le peuvent les effets catalytiques fortuits, mais n'accordent souvent que trop peu d'attention au mécanisme du phénomène d'absorption, si bien qu'il est difficile de conclure, de la lecture du compte rendu de leurs travaux, si le liquide reste vraiment saturé de gaz ou non, donc de connaître avec certitude la concentration c .

Les auteurs du second groupe, qui sont de beaucoup les plus nombreux, s'intéressent au contraire avant

tout au phénomène d'absorption lui-même, la plupart du temps dans le but pratique de préciser les conditions permettant d'obtenir la plus grande vitesse d'absorption possible, par unité d'aire A de la surface de séparation entre les deux phases. Non seulement ils n'essaient pas systématiquement de maintenir le liquide saturé de gaz, mais ils estiment généralement que la concentration du gaz dans la masse principale du liquide demeure nulle dans la plupart de leurs expériences. Beaucoup d'entre eux ont élaboré des théories qui leur permettent d'interpréter assez exactement leurs propres résultats expérimentaux, mais dont il paraît souvent imprudent de vouloir étendre le domaine de validité aux expériences d'autres auteurs. Par l'application de ces théories, il est parfois possible, en faisant de nombreuses hypothèses simplificatrices, de déterminer l'ordre de réactions simples accompagnant le phénomène d'absorption et de remonter ainsi jusqu'au mécanisme de ces réactions. Le point faible de beaucoup de ces travaux est l'incertitude qui subsiste quant à la pureté des réactifs mis en œuvre et l'élimination des actions catalytiques fortuites.

Nous nous sommes proposés d'étudier la cinétique de deux réactions particulièrement rapides d'oxydation, par l'oxygène moléculaire, de solutions salines aqueuses. Bien qu'une telle étude se classe dans le premier des deux groupes que nous venons de définir, il nous paraît utile d'exposer ici très succinctement les théories le plus couramment admises parmi celles élaborées par les auteurs du deuxième groupe. La connaissance des divers mécanismes proposés pour le phénomène d'absorption doit en effet nous faciliter le choix du procédé le plus efficace de mise en contact des deux phases et nous permettre de préciser à quelle condition on peut affirmer que le liquide demeure saturé de gaz pendant toute la durée de la réaction.

I. — Principales théories de l'absorption des gaz par les liquides.

La théorie la plus fréquemment utilisée est celle dite « de la double couche stationnaire », développée pour la première fois de façon complète par Lewis et WHITMAN (1). Elle est basée sur la supposition que, partout où un gaz et un liquide se trouvent en contact, il existe dans chacun des deux fluides, à la surface de séparation, une mince pellicule à peu près exempte de mouvements de convection, alors même que la masse principale de chaque phase est maintenue parfaitement homogène par une agitation appropriée. A la surface de séparation, l'équilibre de saturation entre les deux phases s'établit instantanément et demeure donc constamment réalisé. Cependant, le gaz soluble ne peut passer de la masse principale du

gaz dans la masse principale du liquide qu'en diffusant successivement à travers chacune des deux couches stationnaires; cette diffusion obéit à la loi de Fick et est donc d'autant plus rapide que les gradients de concentration dans chaque pellicule, perpendiculairement à la surface de séparation, sont plus élevés. Lorsque le liquide contient une substance dissoute capable de réagir chimiquement avec le gaz soluble, celle-ci diffuse vers la surface de séparation à travers la couche stationnaire liquide à l'intérieur de laquelle se produit la réaction, et le gradient de concentration du gaz dans la couche liquide s'en trouve évidemment modifié. Ce problème a été étudié en détail par DAVIS et CRANDALL (2) dans le cas où la réaction entre le gaz et la substance dissoute est instantanée, par HATTA (3) lorsque la vitesse de cette réaction est du même ordre de grandeur que celle de la diffusion du gaz à travers la couche liquide stationnaire, et plus récemment, de façon très complète, par Van KREVELEN et HOFTIJZER (4) et POZIN (5). Enfin, un exposé d'ensemble de tous les développements théoriques basés sur l'hypothèse de la double couche stationnaire, avec de très nombreux exemples d'applications, a été publié en russe par RAMM, puis traduit en allemand (6).

La théorie de la double couche stationnaire s'applique essentiellement aux expériences dans lesquelles le procédé d'agitation ou de mise en contact des deux phases ne détruit à aucun moment la surface de séparation entre le gaz et le liquide. Lorsque l'agitation de l'une des phases devient très violente, KISCHINEWSKIJ considère que l'hypothèse de l'existence d'une couche immobile dans la phase considérée n'est plus justifiée et que la turbulence du milieu se manifeste jusqu'à la surface de séparation qui se trouve ainsi constamment renouvelée. Ce sont alors les courants de convection, et non plus la diffusion, qui jouent le rôle essentiel dans le transfert du gaz vers la masse principale du liquide. Sur ces bases nouvelles, KISCHINEWSKIJ (7) a développé une théorie complète du phénomène d'absorption, dans laquelle interviennent à la fois les caractéristiques hydrodynamiques et les propriétés chimiques de la phase agitée.

Une autre théorie basée sur le remplacement continu de la surface liquide-gaz par du liquide frais provenant de la masse principale du liquide a été élaborée par DANCKWERTS (8), qui considère comme tout à fait invraisemblable l'existence d'une pellicule liquide immobile, lorsque la masse principale du liquide est le siège d'un mouvement turbulent intense. Il pense, d'autre part, que l'équilibre entre les deux phases ne s'établit pas instantanément à la surface de séparation, et il en tient compte pour l'établissement de sa théorie.

Bien que DANCKWERTS et KISCHINEWSKIJ partent tous les deux de l'hypothèse du renouvellement

continu de la surface de séparation, les théories qu'ils développent sont très différentes. Alors que KISCHINEWSKIJ considère que le gaz est transporté par convection à partir de la surface de séparation elle-même, DANCKWERTS admet que les tourbillons ont essentiellement pour rôle de renouveler des morceaux de pellicule superficielle de liquide, chaque morceau restant en contact avec le gaz pendant une période plus ou moins longue au cours de laquelle le gaz pénètre à l'intérieur de la pellicule par diffusion. Ces raisonnements conduisent finalement les deux auteurs à représenter des phénomènes analogues par des formules complètement différentes.

Toutes les théories qui précèdent admettent que les réactions entre gaz et liquide se produisent en deux stades successifs : dissolution du gaz dans le liquide, seul processus hétérogène, puis réaction du gaz dissous avec le composant actif du liquide. MITSUKURI⁽⁹⁾ pense au contraire que la réaction entre les deux phases est véritablement hétérogène et qu'elle a réellement lieu à la surface de séparation, que les molécules de gaz viennent constamment frapper et vers laquelle le composant actif du liquide se déplace par diffusion. La théorie élaborée par MITSUKURI à partir de ces hypothèses ne peut évidemment être valable que dans le cas des réactions très rapides.

Nous compléterons ce tour d'horizon en signalant une théorie absolument originale de MIYAMOTO⁽¹⁰⁾, qui rejette à la fois l'hypothèse de l'existence d'une double couche immobile et celle de la saturation instantanée de la surface du liquide au contact du gaz. L'auteur considère que les molécules de gaz qui viennent frapper la surface de séparation ne peuvent entrer dans la phase liquide que si la composante de leur vitesse, perpendiculairement à la surface, est supérieure à une valeur u , qui dépend de la nature du gaz et de celle du liquide, ainsi que de la concentration du constituant actif dans le liquide. Il calcule alors, en admettant la loi de distribution des vitesses de Maxwell, le nombre de molécules de gaz qui pénètrent dans le liquide par unité de surface et de temps. De la même manière, mais en remplaçant la valeur minimum u par une autre v , il calcule le nombre de molécules de gaz qui sortent du liquide par unité de surface et de temps. Il obtient ainsi deux termes dont la différence représente la vitesse d'absorption du gaz par le liquide. Le composant actif du liquide intervient non seulement en agissant sur u et v , mais surtout en fixant une proportion plus ou moins grande des molécules de gaz qui sont entrées dans le liquide, avant qu'elles n'aient le temps d'en sortir. La théorie de MIYAMOTO conduit dans bien des cas aux mêmes formules que les théories classiques basées sur l'hypothèse de la double couche stationnaire, mais elle interprète néanmoins les

résultats expérimentaux de façon complètement différente.

II. — Possibilités d'exploitation des résultats expérimentaux.

Réservant pour le prochain chapitre la discussion du choix des conditions expérimentales optimum, en particulier du mode le plus efficace de mise en contact du gaz et du liquide, nous allons examiner maintenant, à la lumière des théories que nous venons d'exposer, dans quelle mesure il est possible de remonter des résultats expérimentaux relatifs à la vitesse d'absorption d'un gaz par un liquide, jusqu'à la connaissance de la cinétique de la réaction entre les composants actifs des deux phases. Nous nous placerons, pour cette discussion, dans le cas particulier de nos expériences d'oxydation.

La phase gazeuse étant de l'oxygène pur dans la presque totalité de nos expériences, nous n'avons donc pas à tenir compte de l'existence éventuelle d'une couche immobile de gaz à la surface de séparation des deux fluides et il nous suffisait d'étudier ce qui se passait en phase liquide. D'autre part, l'oxygène étant très peu soluble dans l'eau et beaucoup moins encore dans les solutions dont nous avons étudié l'oxydation, la quantité de gaz existant à un instant donné en solution était toujours très petite, et sa variation pendant une période quelconque absolument négligeable par rapport à la quantité de gaz consommée pendant la même période, sauf, exceptionnellement, pendant le premier dixième de seconde suivant le déclenchement de la réaction. Le volume d'oxygène absorbé par le liquide en un temps donné était par conséquent toujours égal au volume ayant réagi pendant le même temps sur le composant actif du liquide. Il était donc tout à fait légitime, dans toutes nos expériences, d'identifier à chaque instant la vitesse de réaction avec la vitesse d'absorption.

Cependant, la connaissance d'une vitesse de réaction n'offre d'intérêt que si l'on connaît en même temps les concentrations des corps réagissants, en particulier la concentration c du gaz dans la phase liquide, à moins que l'on puisse être certain que c conserve la même valeur pour toutes les réactions dont on désire comparer les vitesses entre elles. Il n'est évidemment pas possible de mesurer c pendant la réaction. Les seules concentrations que l'on puisse parfois déterminer sont les concentrations de saturation c_s , non dans les solutions oxydables elles-mêmes, pour lesquelles un équilibre statique de saturation ne peut jamais être atteint, mais dans les solutions complètement oxydées. La détermination de c_s dans nos solutions oxydées était malheureusement impossible, ainsi que nous le verrons plus loin,

ce qui rendait très incertaines les conclusions que l'on pouvait tirer de la comparaison des vitesses de réaction d'une expérience à l'autre, lorsque la composition de la solution oxydable variait notablement. Dans ces conditions, la méthode la plus sûre que nous pouvions utiliser pour l'exploitation de nos résultats expérimentaux consistait à maintenir c constant pendant une expérience d'oxydation complète d'un volume donné de solution, de façon à pouvoir étudier les variations de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en corps oxydable et obtenir ainsi des données cinétiques précises. Or, le seul cas dans lequel on puisse être sûr que c reste constant est celui où le liquide demeure saturé de gaz pendant toute la durée de la réaction (nous admettons, faute de mieux, comme le font tous les expérimentateurs, que la concentration de saturation c_s demeure constante malgré les variations de composition de la solution intervenant du fait de l'oxydation). La question essentielle qui se posait à nous était donc la suivante : dans quelles conditions peut-on affirmer que la phase liquide demeure saturée de gaz au cours d'une réaction ? Nous allons essayer d'y répondre en tenant compte des théories ci-dessus exposées, sans rejeter à priori aucune d'elles, puisque toutes paraissent reposer sur des bases expérimentales solides.

Les expérimentateurs du premier groupe cherchent généralement à se placer dans des conditions de température et surtout de concentration en substance active telles que la vitesse de réaction, exprimée en volume de gaz fixé chimiquement par unité de temps, soit aussi faible que possible. Ils estiment en effet qu'il est d'autant plus facile de maintenir la phase liquide saturée de gaz que cette vitesse de réaction est plus petite par rapport à la vitesse de dissolution physique du gaz dans le liquide. Les théories de l'absorption montrent qu'une telle conception ne peut être admise sans réserve, car il n'est pas possible de considérer les deux vitesses indépendamment l'une de l'autre : ainsi, la seule présence en solution d'une substance oxydable peut augmenter considérablement la vitesse de dissolution de l'oxygène, toutes conditions égales par ailleurs. L'interprétation de ce phénomène varie évidemment d'une théorie à l'autre, mais si on l'explique, comme MIYAMOTO, par une diminution de la vitesse minimum d'entrée u des molécules de gaz, il n'est plus possible d'affirmer à priori qu'il soit plus facile de maintenir saturée de gaz une solution étendue réagissant lentement avec celui-ci, qu'une solution concentrée réagissant plus vite. De plus, pour des réactions aussi rapides que celles que nous nous proposons d'étudier (durée de demi-réaction de l'ordre de 10 à 20 secondes) on ne pourrait maintenir la vitesse de réaction à un niveau relativement bas, qu'en réduisant de façon inacceptable le domaine de concentration exploré.

Nous ne pouvons donc pas, comme certains expérimentateurs qui étudient des réactions extrêmement lentes, admettre sans vérification que notre solution demeure saturée de gaz ; nous sommes, au contraire, obligés de chercher un test de saturation qui soit valable aussi bien pour les réactions rapides que pour les réactions lentes.

Il est généralement admis par les auteurs du premier groupe qu'un liquide agité de façon quelconque peut être considéré comme saturé de gaz lorsqu'un accroissement d'intensité de l'agitation n'augmente pas la vitesse d'absorption, mais cette opinion est loin d'être partagée dans tous les cas par les auteurs du second groupe. Ceux-ci, s'intéressant principalement au phénomène d'absorption lui-même, cherchent à mesurer la vitesse d'absorption par unité de surface et s'efforcent pour cela de maintenir constante, pendant toute une série d'expériences, l'aire A de contact entre les deux phases, même quand ils ne peuvent pas la déterminer exactement. Lorsqu'ils augmentent l'intensité de l'agitation d'une expérience à l'autre, c'est donc sans faire varier A , et si la vitesse d'absorption V demeure elle-même inchangée, ils n'en déduisent pas du tout que le liquide est saturé de gaz. DAVIS et CRANDALL, par exemple, considèrent qu'un accroissement de l'agitation a essentiellement pour effet de diminuer l'épaisseur e de la couche liquide stationnaire et corrélativement d'augmenter V . Si V reste constante à partir d'une certaine intensité d'agitation, ils en concluent que e a atteint une valeur limite au-dessous de laquelle il n'est pas possible de descendre, autrement dit, qu'un accroissement d'agitation n'augmente plus efficacement la turbulence du milieu. Pour MIYAMOTO, le rôle principal de l'agitation est d'homogénéiser l'ensemble de la phase liquide de façon à maintenir la concentration en composé actif près de la surface de séparation aussi proche que possible de ce qu'elle est dans le reste de la masse liquide, malgré la réaction chimique. Si cette concentration est suffisante pour que toutes les molécules de gaz qui ont traversé la surface de séparation réagissent avant de pouvoir repasser en phase gazeuse, la vitesse d'absorption atteint alors une valeur maximum qu'on ne peut dépasser en augmentant l'intensité de l'agitation. L'interprétation de DAVIS et CRANDALL ne peut être retenue dans le cas où un accroissement d'agitation qui s'avère inefficace pour une solution donnée augmente au contraire la vitesse d'absorption pour une solution ayant une composition chimique différente, mais à peu près les mêmes constantes hydrodynamiques, puisque cette augmentation de vitesse montre qu'il y a bien augmentation de turbulence pour la deuxième solution, donc pour la première. Par contre, même dans ce cas, le raisonnement de MIYAMOTO demeure toujours valable. Quoi qu'il en soit, ni pour l'un, ni pour l'autre de ces auteurs,

l'indépendance de la vitesse V d'absorption vis-à-vis d'un accroissement d'agitation laissant l'aire A inchangée n'implique que la concentration c du gaz dans le liquide soit égale à la concentration de saturation. Bien au contraire, ils en concluent dans la plupart des cas que c est nulle. Il paraît donc impossible de parvenir à une certitude quant à la valeur de c lorsque l'accroissement d'agitation que l'on impose à la phase liquide laisse inchangée l'aire A .

Cependant, certains auteurs du premier groupe, désirant mesurer une vitesse de réaction, donc une vitesse d'absorption par unité de volume, s'efforcent pour cela de réaliser une surface de contact aussi grande que possible par unité de volume, afin d'assurer un contact intime entre le gaz et le liquide. Il peut donc arriver que, de l'une à l'autre de leurs expériences, un accroissement d'agitation augmente sensiblement l'aire A pour un volume donné de solution, tout en maintenant au moins le degré de turbulence initial de la phase liquide. Si la vitesse d'absorption par unité de volume demeure inchangée, peut-on en conclure que le liquide est saturé de gaz ?

La vitesse d'absorption est évidemment proportionnelle à A , toutes conditions égales par ailleurs. L'augmentation de A accroît donc certainement les possibilités d'apport du gaz à l'intérieur de la phase liquide. S'il n'en résulte pas que la réaction consomme plus de gaz, c'est donc qu'il est impossible qu'elle en consomme davantage, c'est-à-dire que sa vitesse a atteint sa valeur maximum. Or, la vitesse de réaction est toujours une fonction croissante de la concentration c du gaz en phase liquide. Si elle est maximum, on peut donc en conclure que c est elle-même maximum et égale à la concentration de saturation c_s . Il est possible de donner à ce raisonnement une forme plus précise si l'on admet que la vitesse d'absorption par unité de surface est proportionnelle à $c_s - c$, cette proportionnalité étant exprimée par la plupart des formules auxquelles conduisent les théories précitées : si l'on augmente notablement A d'une expérience à l'autre, la vitesse d'absorption par unité de volume ne peut demeurer inchangée que si $c_s - c$ est diminué dans les mêmes proportions ; mais, la vitesse de réaction n'ayant pas varié, c elle-même ne doit pas avoir sensiblement varié ; les deux conditions imposées à c et $c_s - c$ ne sont compatibles que si c est très voisine de c_s , donc si la solution est pratiquement saturée de gaz. Cette conclusion apportant à notre question une réponse affirmative, nous disposons ainsi d'un critère sûr, qui doit nous permettre, quelle que soit la rapidité de la réaction étudiée, de savoir si le liquide est ou non saturé de gaz.

Il convient de remarquer, pour terminer cette discussion, que si une agitation d'intensité donnée s'est révélée suffisante, selon le critère ci-dessus défini, pour maintenir saturée de gaz une solution de compo-

sition chimique donnée, elle ne l'est pas nécessairement pour une autre solution de composition chimique différente, même si cette dernière est moins concentrée que l'autre en composé actif. Il n'est en effet pas certain, ainsi que nous l'avons signalé plus haut, qu'il soit plus facile de saturer de gaz une solution plus étendue et réagissant donc plus lentement. Nous devons par conséquent, en principe, vérifier pour chaque solution que l'agitation est suffisamment efficace pour que le liquide soit saturé de gaz pendant toute la durée de la réaction, ce qui exige que la courbe d'absorption tout entière demeure inchangée lorsqu'on accroît l'agitation de façon à augmenter l'aire A par unité de volume.

Bien peu de chimistes s'astreignent à des vérifications aussi sévères, mais, en fait, aucun à notre connaissance n'est parvenu, pour des réactions aussi rapides que celles que nous avons étudiées, à maintenir la totalité du liquide saturé de gaz pendant toute la durée de la réaction. Le mode d'agitation particulièrement efficace que nous avons réalisé nous a permis d'aller beaucoup plus loin dans cette voie, et même de réussir complètement dans certains cas privilégiés.

CHOIX DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

I. — Solutions oxydables.

Nous nous étions proposés initialement d'étudier l'oxydation par l'oxygène moléculaire des solutions ammoniacales de chlorure cobalteux. Nos premiers résultats s'étant révélés très irréguliers, sans que nous puissions savoir si cette irrégularité devait être imputée à notre mode opératoire ou à la nature particulière des solutions cobalteuses, nous avons décidé, pour éclaircir ce point essentiel, d'étudier exactement de la même manière une seconde réaction d'oxydation par l'oxygène moléculaire, dont la vitesse maximum soit du même ordre de grandeur pour une même capacité d'absorption. Après de nombreux essais, nous avons retenu l'oxydation des solutions aqueuses de dithionite de sodium, qui répondait à cette exigence et offrait en outre de multiples avantages : le dithionite de sodium anhydre est un sel bien défini, stable à l'air sec et assez facile à manipuler ; de plus, il est possible, en agissant sur le pH de ses solutions, de faire varier leur vitesse d'oxydation à l'intérieur d'un domaine débordant largement celui qui peut être exploré avec les solutions cobalteuses.

Les solutions oxydables étant choisies, dans quel domaine de concentrations avions-nous intérêt à opérer ? Nous avons vu, dans l'introduction, que

pour des réactions aussi rapides que celles que nous nous proposons d'étudier, nous n'avions pas plus de chance, à priori, de réussir à maintenir saturées en oxygène des solutions étendues que des solutions concentrées; seule l'expérience peut nous renseigner sur ce point. Par contre, de nombreux expérimentateurs ont remarqué que les irrégularités de vitesses de réaction étaient d'autant plus importantes que les solutions étaient plus étendues. Ainsi, FULLER et CRIST⁽¹¹⁾, voulant étudier l'oxydation de solutions très étendues de sulfite de sodium, ont dû apporter un soin extrême à la purification de tous leurs réactifs et au choix des matériaux constituant les parties de l'appareil en contact avec la solution; ils signalent, par exemple, qu'un séjour de quelques heures, dans un récipient de pyrex, de l'eau distillée employée pour la dissolution du sulfite, suffisait à modifier sensiblement les vitesses de réaction; ils ont été obligés, par ailleurs, de proscrire absolument l'emploi de joints de caoutchouc; et, malgré cela, leurs résultats présentaient encore des irrégularités notables. Pour éviter d'être astreints à prendre de telles précautions, difficilement compatibles, ainsi que nous le verrons plus loin, avec les exigences imposées par la nature de notre mode d'agitation, nous avons décidé d'opérer avec des solutions oxydables concentrées. Dans ces conditions, les quantités d'oxygène consommées par les réactions sont assez grandes pour que l'on puisse négliger dans tous les cas le gaz dissous dans la phase liquide et, comme nous l'avons dit dans l'introduction, identifier à chaque instant la vitesse de réaction avec la vitesse d'absorption, ce qui constitue un autre avantage très appréciable. Enfin, il est intéressant de noter que nous nous plaçons ainsi dans les conditions pratiques d'emploi des solutions de dithionite de sodium comme absorbant de l'oxygène et des solutions cobalteuses comme matière première pour la préparation des complexes du cobalt trivalent.

II. — Réacteur. Mode d'agitation

Nous avons expliqué dans l'introduction pourquoi nous devons choisir un mode opératoire nous permettant d'étudier l'oxydation complète d'un volume donné de solution. Un tel but ne pouvait être atteint qu'en mettant brusquement la solution en contact aussi intime que possible avec l'oxygène dans un réacteur et en la maintenant dans cet état jusqu'à ce qu'elle soit complètement oxydée. Les deux réactions que nous voulions étudier étant trop rapides pour que l'on puisse en suivre la marche par des dosages chimiques, l'enregistrement par une méthode manométrique des quantités d'oxygène absorbées en fonction du temps paraissait s'imposer. Un choix essentiel restait à faire: celui du mode d'agitation.

Nous voulions maintenir constamment saturée de gaz la totalité de la masse liquide. Il fallait donc que toute la phase liquide se trouve à chaque instant dans le même état de turbulence, ce qui excluait l'emploi de tout système du genre turbine, souvent très efficace, mais ne brassant à chaque instant qu'une petite fraction de l'ensemble. Nous savions, d'autre part, qu'il y avait intérêt à ce que l'aire de contact A entre les deux phases soit aussi grande que possible; il était, de plus, indispensable que nous puissions accroître A à volonté pour pouvoir utiliser le test de saturation décrit dans l'introduction. Nous avons alors examiné les deux systèmes d'agitation qui nous paraissaient susceptibles de répondre à de telles exigences: le secouage par va-et-vient et l'emploi d'un agitateur à palettes à axe horizontal. Le secouage est certainement très efficace, mais le nombre de va-et-vient ne peut guère dépasser 150 par minute à cause de l'inertie du liquide: si l'on accroît la cadence au delà de cette valeur, l'agitation devient plutôt moins bonne et l'aire A ne paraît pas augmenter. Par contre, avec l'agitateur à axe horizontal, on obtient facilement, pour une valeur relativement faible de la vitesse de rotation ω de l'agitateur, une aire de contact aussi grande qu'avec le secouage le mieux réglé, et de plus, on peut espérer, en augmentant ω , continuer à accroître l'état de division du liquide et par conséquent l'aire A; le principal avantage de ce mode d'agitation paraît cependant résider dans la fréquence considérable de renouvellement de la surface de contact entre phases qu'il permet de réaliser. Les théories élaborées par KISCHINEWSKI et par DANCKWERTS pour l'absorption des gaz par les liquides violemment agités font ressortir l'importance primordiale de ce facteur. Il est certain que ce n'est plus la diffusion qui joue le rôle essentiel, dans de telles conditions, pour assurer le transfert du gaz soluble d'une phase dans l'autre, mais l'agitation mécanique qui réalise une interpénétration constante des deux phases, d'autant plus efficace que la vitesse de rotation de l'agitateur est plus grande. C'est donc finalement ce dernier mode d'agitation que nous avons adopté, et dont nous avons réalisé l'application dans l'appareil représenté sur la figure 1.

Le réacteur est un cylindre de pyrex très épais, d'axe horizontal, ayant une capacité de 750 cm³. Il est muni de deux tubulures: la plus étroite C le met en communication avec le réservoir d'oxygène, la plus large D permet l'introduction de la solution oxydable au début de la réaction. Ses faces terminales, planes, rodées, sont serrées par l'intermédiaire de feuilles de caoutchouc entre deux plaques d'acier inoxydable Ni-Cr-Mo maintenues par des écrous vissés aux extrémités filetées de quatre tiges d'acier. L'arbre de l'agitateur, en acier inoxydable, est guidé à chacune de ses extrémités par un roulement

à billes à rotules. Sur cet arbre sont rivées 7 palettes rectangulaires en acier inoxydable, calées de telle sorte que le centre de gravité de l'ensemble soit

à peu près la même efficacité entre 70 et 100 cm³, mais notre procédé d'introduction de la solution ne nous permettait pas de dépasser 80 cm³. Nous

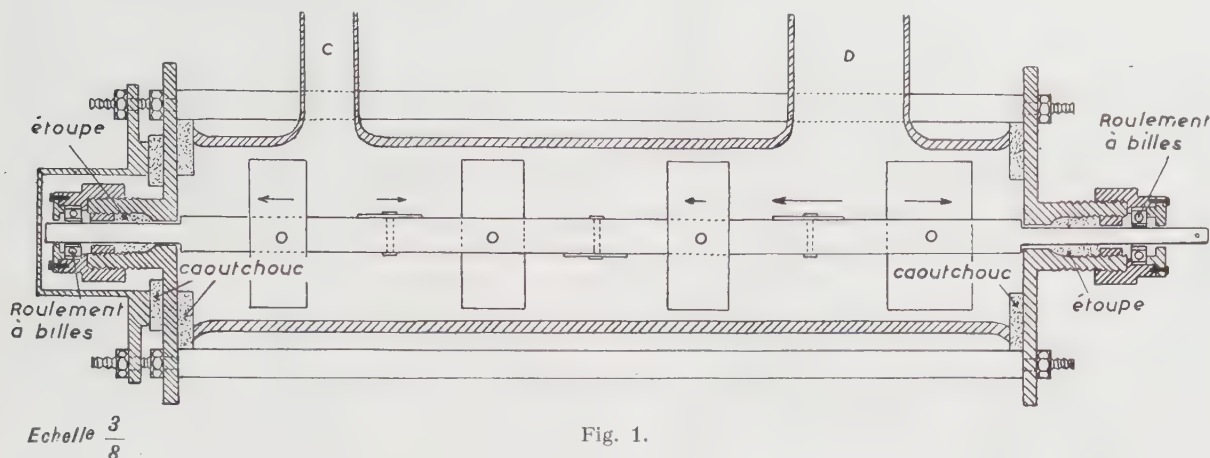


Fig. 1.

suffisamment voisin de l'axe pour éviter les vibrations exagérées aux grandes vitesses de rotation. Chaque palette a une longueur de 53 mm, le diamètre intérieur du réacteur étant 59 mm. La figure 2 représente une palette plongeant dans le liquide non agité. La distance entre l'extrémité de la palette et la paroi du réacteur est de 2,5 mm. Il n'était pas possible de réduire cette distance parce que l'appareil doit être démonté très souvent pour être nettoyé

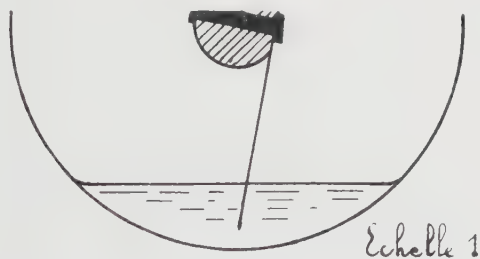


Fig. 2.

et qu'il est très difficile de réaliser un centrage parfait au remontage à cause des feuilles de caoutchouc intermédiaires.

L'étanchéité du réacteur est assurée par un presse-étoupe à chacune des extrémités de l'arbre d'agitation. L'ensemble est conçu de façon à faciliter au maximum le démontage et le remontage de l'appareil après chaque expérience.

Nous avons fait de nombreux essais d'agitation avec des quantités variables de liquide. C'est avec 70 cm³ que nous avons obtenu très nettement les meilleurs résultats; avec 60 cm³, l'agitation était sensiblement moins bonne; elle paraissait garder

avons donc fait toutes nos expériences avec 70 cm³ de solution, de façon à être certains d'avoir toujours exactement le même degré de turbulence pour une même vitesse de rotation de l'agitateur.

A partir de 2 000 tours-minute, l'agitation paraît déjà excellente dans tout le réacteur. L'action de la pesanteur est alors négligeable vis-à-vis de celle des palettes, qui projettent violemment le liquide contre la paroi du réacteur sur laquelle il se trouve assez régulièrement réparti. Par l'effet du choc, les masses liquides glissent le long de la paroi, parallèlement à l'axe, et viennent se rencontrer dans les espaces compris entre les palettes, créant ainsi de puissants remous et formant des anneaux de très fines gouttelettes. En profilant certaines des palettes en forme d'hélice, de façon à ce qu'elles envoient le liquide, soit vers la gauche, soit vers la droite, comme l'indiquent les flèches de la figure 1, nous sommes parvenus à ce que toute la masse liquide soit constamment bien agitée, jusqu'au contact des plaques d'acier fermant les deux extrémités du tube, et sans qu'une fraction notable en soit projetée dans la tubulure C; nous verrons plus loin que D se trouve obturée par un bouchon pendant toute la durée de chaque réaction.

Lorsqu'on augmente la vitesse de rotation de l'agitateur depuis 2 000 jusqu'à 6 000 tours-minute, on peut suivre à l'œil les progrès de l'agitation. Le liquide est frappé par les palettes de plus en plus fort, il se trouve divisé en gouttelettes de plus en plus fines, et l'on peut affirmer que l'aire A de contact entre les deux phases croît de façon continue avec la vitesse d'agitation. La cadence de renouvellement de la surface augmentant elle aussi de façon indiscutable, on se trouve donc placé dans d'excellentes conditions pour appliquer le test de saturation décrit dans l'introduction.

Remarque.

On peut espérer, en réalisant une agitation suffisamment efficace, supprimer une première cause d'hétérogénéité de la réaction, puisque celle-ci peut être considérée comme homogène en phase liquide lorsqu'on réussit à maintenir la solution saturée de gaz. Au contraire, l'action des parois, seconde cause possible d'hétérogénéité, ne peut que prendre une importance croissante à mesure que l'on augmente l'intensité de l'agitation. L'impossibilité d'éliminer l'action des parois, ou même parfois simplement de la discipliner, est certainement la difficulté la plus grande que nous ayons rencontrée au cours de notre étude. La résolution des problèmes posés par la réalisation d'une agitation très violente et d'un déclenchement très rapide de la réaction ne nous a pas permis de renoncer à l'emploi du caoutchouc et des métaux pour la construction du réacteur, et l'expérience nous a montré que l'action des parois pouvait alors jouer un rôle considérable, même dans le cas des solutions très concentrées en substance oxydable que nous avons utilisées pour notre étude. Or, les résultats obtenus n'ont de valeur que dans la mesure où ils sont reproductibles. C'est pourquoi nous nous sommes efforcés d'atténuer le plus possible l'irrégularité de l'action des parois, soit en soumettant celles-ci à un traitement chimique approprié avant chaque expérience, soit en les recouvrant d'une substance chimique inerte. Par la combinaison de ces deux moyens, nous sommes parvenus à assurer, dans certains cas, une reproductibilité parfaite des courbes d'absorption tout entières.

III. — Déclenchement de la réaction.

La réaction étant déclenchée à l'instant 0, la vitesse d'absorption de l'oxygène ne peut être valablement prise en considération qu'à partir de l'instant t où toute la solution est bien homogène et parfaitement agitée à l'intérieur du réacteur. Dans la plupart de nos expériences, la durée de l'enregistrement du phénomène d'absorption était de quelques dizaines de secondes; elle s'est souvent trouvée réduite à moins de 10 secondes et même, exceptionnellement, à 3 secondes. Pour que l'on puisse étudier les variations de la vitesse de réaction pendant une expérience d'oxydation complète, il fallait donc que la période inexploitable du début, entre les instants 0 et t , soit aussi courte que possible et n'excède pas une fraction de seconde. D'autre part, la vitesse initiale, qui est l'une des grandeurs les plus intéressantes à connaître dans une étude de cinétique chimique, est pratiquement toujours déterminée par une extrapolation qui est d'autant plus précise qu'elle porte sur une période moins longue. Pour cette raison éga-

lement, il importait donc que t soit aussi petit que possible.

Tous les procédés classiques que nous avons examinés pour le déclenchement d'une réaction entre un gaz et un liquide isolés dans une enceinte nous ont paru tout à fait insuffisants pour notre cas particulier. Nous avons d'abord essayé de ne mélanger les différents constituants d'une solution cobalteuse qu'à l'instant 0, mais quelques expériences auxiliaires nous ont montré que l'homogénéisation de la phase liquide dans le réacteur durait plusieurs secondes; nous n'aurions d'ailleurs pas pu utiliser un tel procédé pour les solutions de dithionite. Il était donc indispensable que les solutions oxydables soient préparées à l'avance et conservées rigoureusement à l'abri de l'oxygène pendant une demi-heure, environ, temps nécessaire pour effectuer les manipulations préliminaires avant le déclenchement de toute réaction. Nous avons songé à enfermer la solution oxydable dans un récipient de verre et à la faire couler dans le réacteur à partir de l'instant 0, à l'aide d'un dispositif classique tel que celui que nous décrivons plus loin pour l'introduction d'un catalyseur en cours de réaction, mais l'écoulement de 70 cm³ de liquide dure nécessairement plusieurs secondes. Dans quelques expériences préliminaires, nous avons isolé la solution oxydable dans le réacteur sous une couche d'huile de vaseline, et déclenché la réaction en lançant le moteur d'agitation, mais ce dernier n'atteignait sa vitesse de régime qu'au bout de plusieurs secondes pendant lesquelles l'agitation était insuffisante; de plus, l'huile de vaseline risquait de perturber la mise en contact des deux phases. Nous avons alors préparé la solution oxydable dans un sac de caoutchouc dont les parois étaient imperméables à l'oxygène, puis nous avons laissé tomber le sac fermé à l'intérieur du réacteur, par la tubulure D, l'agitateur tournant à sa vitesse de régime; malheureusement, la membrane de caoutchouc se laissait très difficilement déchirer par les palettes et l'éclatement du sac imposait parfois des à-coups dangereux au moteur d'agitation. Finalement, nous avons mis au point le procédé suivant qui, en dépit de son apparente complication, fonctionne avec une parfaite régularité et permet de réduire t à moins de $\frac{1}{4}$ de seconde.

Les solutions oxydables sont préparées à l'intérieur de sacs en caoutchouc très mince, d'une contenance de 100 cm³ environ. Les sacs pleins de liquide ont un diamètre de 35 mm, ce qui leur permet de se déplacer très librement à l'intérieur de la tubulure D dont le diamètre intérieur est de 39 mm. Nous avons toujours utilisé deux sacs l'un dans l'autre, de telle sorte que la solution soit séparée du gaz ambiant par une double épaisseur de caoutchouc; dans ces conditions, on ne constate pas de trace sensible d'oxydation de la solution après une heure de séjour dans l'oxy-

gène. De tels sacs sont particulièrement pratiques pour toute manipulation de liquide à l'abri de l'air. Il est très facile, en employant une technique appropriée que nous indiquerons dans chaque cas particulier, d'y introduire les réactifs et de les mélanger à l'abri de l'air. On réalise ensuite une fermeture absolument étanche des sacs en ligaturant l'orifice avec un fil de caoutchouc K, et on termine la ligature par un nœud tel que la moindre traction exercée sur K libère instantanément l'orifice du sac. Le détail du nœud de fermeture est représenté sur la figure 3_c, la ligature entière sur la figure 3_a.

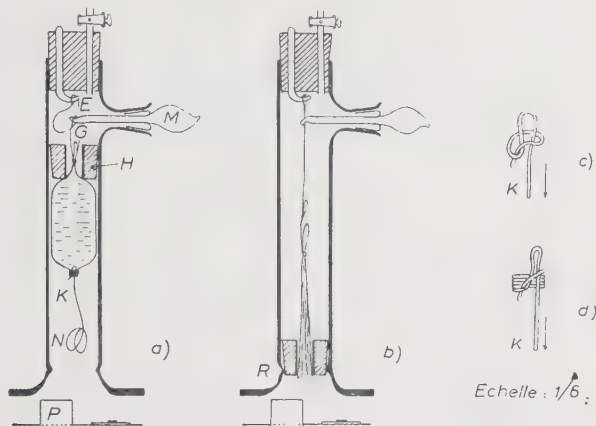


Fig. 3.

Le sac étant maintenu vertical, l'orifice tourné vers le bas, on ligature la partie supérieure, qui ne contient pas de liquide, avec une ficelle munie de deux boucles. La figure 3_a représente la position de l'ensemble dans la tubulure D, avant le déclenchement de la réaction. Le sac est suspendu par la boucle inférieure de la ficelle à un crochet de verre G que l'on peut faire tourner en agissant sur la palette M. La boucle supérieure de la ficelle est retenue par un crochet de verre E fixé au bouchon de caoutchouc qui ferme D. Un autre bouchon de caoutchouc H, légèrement conique et traversé par un tube de verre de 1 cm de diamètre intérieur, repose sur le sac de caoutchouc comme l'indique la figure.

Le moteur d'agitation tournant à la vitesse convenable, on déclenche la réaction en faisant faire un demi-tour à la palette M. Le crochet G libère alors la boucle inférieure de la ficelle, et l'ensemble formé par le sac de caoutchouc et le bouchon H tombe en chute libre jusqu'à ce que la ficelle soit tendue entre le sac et le crochet E. A ce moment, la double boucle N qui termine le caoutchouc K est happée par la palette P, K se trouve attiré vers le bas et libère l'orifice du sac. C'est l'instant 0 du déclenchement de la réaction, puisque la solution a été maintenue jusque là à l'abri de l'oxygène. Le sac demeurant

immobile, le liquide et le bouchon H continuent alors leur mouvement de chute libre avec la vitesse déjà acquise. Il ne se crée aucune dépression au-dessus du liquide à l'intérieur du sac dont les parois se collent l'une contre l'autre à mesure que le liquide descend. La solution pénètre ainsi complètement

dans le réacteur en $\frac{1}{20}$ de seconde environ; les palettes la projettent dans tout le volume disponible et l'agitation atteint son régime normal au bout d'un temps t inférieur à $\frac{1}{4}$ de seconde. Pendant ce temps, le

bouchon H est venu se bloquer contre le rétrécissement R de la tubulure D, obturant celle-ci et empêchant ainsi le liquide d'être projeté à l'intérieur.

L'énergie consommée par le moteur d'agitation est évidemment beaucoup plus grande lorsque le réacteur contient du liquide que lorsqu'il n'en contient pas. Pour éviter un brusque ralentissement de l'agitateur au moment du déclenchement de la réaction, on procède de la façon suivante: on place, en série, sur le circuit d'alimentation du moteur d'agitation, un rhéostat r et une résistance réglable ρ ; on règle r de telle sorte que, ρ étant court-circuitée et le réacteur contenant 70 cm³ de liquide, l'agitateur tourne à la vitesse ω choisie pour l'expérience préparée; juste avant le déclenchement de la réaction, on lance le moteur, r et ρ étant en série; dès qu'il a atteint une vitesse stable, on court-circuite ρ , puis, une demi-seconde plus tard, le moteur étant en pleine accélération, on tourne la palette M; le liquide pénètre dans le réacteur et la vitesse de l'agitateur se fixe presque instantanément à la valeur ω . La résistance ρ doit être précisément réglée pour que le moteur tourne à la vitesse ω au moment où le liquide vient frapper les palettes de l'agitateur. Il est facile, pendant l'expérience, de maintenir la vitesse de l'agitateur constante à moins de 100 tours-minute près en agissant sur le rhéostat r . En opérant comme il vient d'être indiqué, on réussit à ce que la vitesse de l'agitateur ne dépasse à aucun moment, pendant le déclenchement de la réaction, la vitesse ω choisie pour l'expérience considérée; ce point est particulièrement important lorsque ω est la vitesse maximum que peut supporter sans danger le système d'agitation.

IV. — Mesure des vitesses d'absorption.

L'oxygène et la solution étant enfermés dans le réacteur, le procédé qui paraissait le plus simple pour suivre la marche de la réaction consistait à enregistrer les variations, en fonction du temps, de la pression du gaz à volume constant. Cependant, étant donné les volumes respectifs du réacteur et de la solution, on ne pouvait limiter la masse gazeuse

à celle contenue dans le réacteur, sinon les variations de pression au cours de la réaction auraient été très importantes, par exemple de l'ordre du tiers ou de la moitié de la pression initiale, ce qui aurait beaucoup compliqué l'interprétation des résultats expérimentaux. Il fallait donc mettre le réacteur en communication avec un grand réservoir d'oxygène à volume constant placé dans un thermostat. On pouvait facilement choisir le volume de ce réservoir de façon à ce que la variation totale de pression pendant une expérience soit de l'ordre de 20 cm d'eau, ce qui permettait à la fois de faire des mesures précises et de pouvoir considérer la pression de l'oxygène sur la solution comme constante pendant toute la durée de la réaction. De plus, la masse importante de gaz contenue dans le réservoir pouvait rendre négligeables les fluctuations de pression dues à la violence de l'agitation dans le réacteur. Cette solution, que nous avons adoptée pour nos expériences préliminaires, présentait deux inconvénients sérieux : d'abord, le déclenchement brusque de la réaction créait des oscillations importantes de la colonne manométrique, qui ne s'amortissaient qu'au bout de plusieurs secondes, ce qui rendait très imprécise la détermination du début de la courbe ; et surtout, il n'était pas possible de déduire immédiatement les quantités de gaz absorbées, de la connaissance des variations de pression, pour la raison suivante.

L'oxygène du réservoir se détendait pendant la réaction, et cette détente était suffisamment rapide pour que la température du gaz s'abaisse sensiblement, mais elle n'était pourtant pas assez rapide pour demeurer adiabatique, car les parois du réservoir avaient le temps de céder un peu de chaleur au gaz détendu. Dans ces conditions, la température de l'oxygène du réservoir variait au cours de la réaction suivant une loi que l'on ignorait, et la seule connaissance de la pression ne permettait pas de déterminer la masse d'oxygène contenue à chaque instant dans le réservoir. Beaucoup d'expérimentateurs ont opéré dans des conditions analogues, sans tenir compte de ce phénomène qui risque pourtant de créer des erreurs importantes. La courbe d'absorption peut en effet se trouver, de ce seul fait, considérablement modifiée, comme le montre l'exemple de la figure 4 : OA est la courbe déterminée expérimentalement, OB la courbe correspondante, si la détente avait été isotherme, OC la courbe correspondante si la détente avait été adiabatique. Les courbes OA et OC sont évidemment tangentes à l'origine et leur coefficient angulaire est 1,4 fois plus grand que celui de la courbe OB.

Cependant, nous avons tout d'abord songé à utiliser le procédé « à volume constant », malgré les inconvénients que nous venons de signaler, et dans ce but, nous avons cherché un moyen de construire les courbes OB à partir des courbes OA. L'étude

thermodynamique de la détente du gaz ne présentait pas de difficultés, mais l'intégration de l'équation à laquelle elle nous conduisait ne constituait pas un moyen pratique de détermination des courbes



Fig. 4.

OB. Nous avons réussi à mettre au point un procédé de transformation graphique beaucoup plus rapide, permettant de tracer une courbe OB à partir de la courbe expérimentale OA correspondante en moins de deux heures⁽¹²⁾. Néanmoins, même avec ce procédé simplifié, l'application de la méthode « à volume constant » demeurait laborieuse. C'est pourquoi nous avons pensé à utiliser une méthode « à pression constante » avec laquelle nous pourrions mesurer directement les volumes de gaz absorbés.

On trouve décrits dans la littérature de nombreux dispositifs automatiques qui permettent de maintenir constante la pression d'un gaz dans une enceinte et d'enregistrer les volumes de gaz absorbés en fonction du temps, mais tous fonctionnent avec une inertie telle qu'il était impossible d'envisager leur emploi pour des absorptions aussi rapides que celles que nous voulions étudier. Après de nombreux essais infructueux, nous sommes finalement parvenus à construire un appareil très simple⁽¹³⁾, utilisant uniquement des écoulements d'eau, qui, bien que possédant une inertie notable, fournit néanmoins directement la courbe d'absorption sous pression constante, sans qu'il soit nécessaire de faire de correction, même à l'origine où aucune oscillation n'est constatée. En plus de cet avantage essentiel, cet appareil maintient la pression de l'oxygène dans le réacteur constante à moins de 1 cm d'eau près, ce qui simplifie évidemment l'interprétation des résultats expérimentaux. Enfin, il est possible de choisir la pression dans le réacteur très voisine de la pression atmosphérique,

pour faciliter au maximum la réalisation de l'étanchéité des presse-étoupe.

Notre appareil à pression constante est un excellent outil de travail, d'un emploi très pratique, qui nous a permis d'effectuer des mesures précises dans un domaine jusqu'alors inexploré de la cinétique chimique. Nous pensons qu'il peut rendre de grands services à tous ceux qui désirent étudier des phénomènes d'absorption rapides. C'est pourquoi nous exposons en détail, ci après, le principe de cet appareil et sa mise au point, ainsi qu'une théorie approchée de son fonctionnement.

ÉTUDE DE L'APPAREIL DE MESURE DES VITESSES D'ABSORPTION SOUS PRESSION CONSTANTE.

I. — Principe de l'appareil.

Le réacteur communique par C avec le réservoir à gaz constitué par deux tubes verticaux A et B

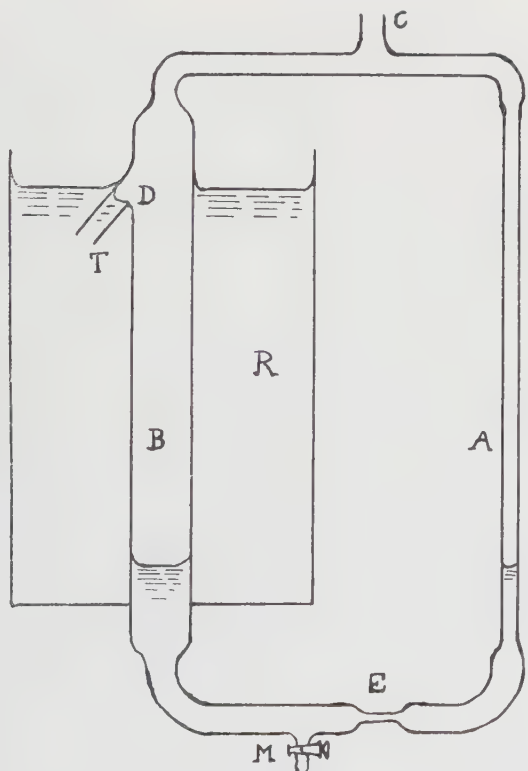


Fig. 5.

en partie remplis d'eau et reliés entre eux par une tubulure présentant un étranglement E (fig. 5).

B est muni d'une tubulure latérale T qui plonge dans un récipient R où le niveau de l'eau est maintenu constant par un dispositif auxiliaire. Au début de chaque expérience, la pression de l'oxygène dans le réacteur est telle que le niveau de l'eau affleure au déversoir D. Toute absorption de gaz par C diminue très légèrement la pression et provoque aussitôt une rentrée d'eau par T. Cette eau coule à partir de D le long de la paroi verticale de B; le niveau monte alors dans B et par suite dans A. C'est le niveau de l'eau dans A que l'on enregistre photographiquement sur une plaque animée d'un mouvement de translation horizontale uniforme. On obtient ainsi une courbe Γ donnant les volumes de gaz absorbés en fonction du temps.

Si l'absorption du gaz est très lente, l'élévation du niveau dans A est constamment proportionnelle à la quantité de gaz absorbée. Si l'on étudie au contraire un phénomène très rapide, l'absorption du gaz n'est suivie par l'élévation du niveau dans A qu'avec un certain retard Δ dû aux 3 causes suivantes : inertie de l'eau dans T et en D, temps mis par l'eau pour tomber de D jusqu'au niveau libre dans B, inertie de la colonne d'eau oscillante AB. Le principe de l'appareil réside essentiellement dans le fait que Δ reste constant pendant toute la durée de l'absorption. En conséquence, la courbe Γ' représentant les quantités de gaz réellement absorbées en fonction du temps se déduit de la courbe Γ obtenue photographiquement par une translation Δ le long de l'axe des temps, sans aucune déformation.

II. — Étude préliminaire.

Avant de construire un appareil permettant d'enregistrer sans déformation un phénomène d'absorption rapide, nous avons dû faire de nombreuses expériences préliminaires, notamment dans le but d'étudier l'influence sur Δ des grandeurs caractéristiques de l'appareil : longueur et section de T, sections de A et B, longueur et section de E.

Il était indispensable, pour une telle étude, que l'absorption de gaz en C soit provoquée par un phénomène parfaitement reproductible, facilement réglable et bien connu indépendamment de l'appareil à construire. Nous avons utilisé dans ce but différents dispositifs auxiliaires, tous basés sur des écoulements d'eau, permettant d'étudier des phénomènes représentés par des courbes Γ' d'allures très diverses. Ces courbes ne pouvant être déterminées que par points, il eût été très long de comparer les courbes Γ et Γ' tout entières dans chaque expérience. En réalité, il suffisait le plus souvent, pour pouvoir conclure, de connaître les valeurs de Δ à l'origine et en un ou deux autres points des courbes. Nous avons utilisé, pour tous ces essais préliminaires, des

appareils dont le principe se ramenait à celui représenté sur la figure 6.

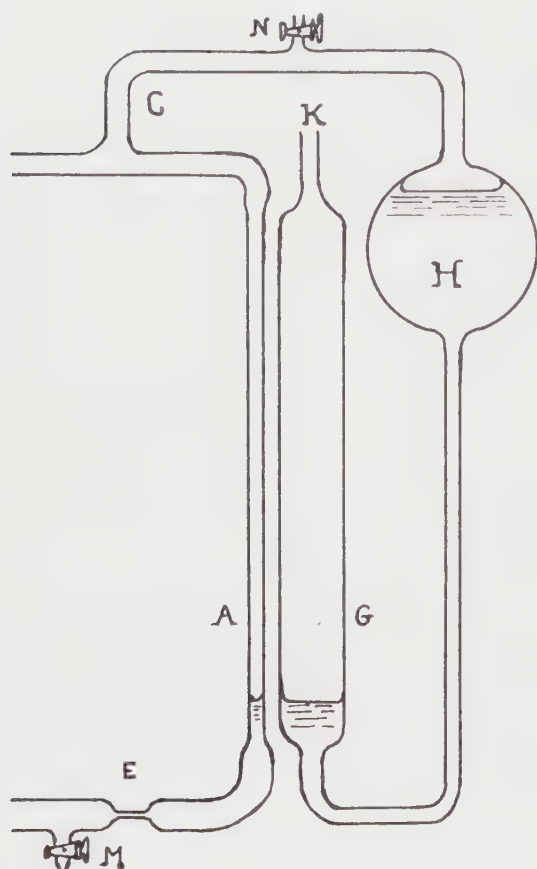


Fig. 6.

Contre le tube A de l'appareil de mesure se trouve placé un tube G dont la section est exactement la somme des sections de A et de B; G communique avec un réservoir H contenant une quantité d'eau telle que le niveau d'équilibre qui s'établit dans G lorsque K est en communication avec l'atmosphère soit situé un peu au-dessous du déversoir D. Il est très facile, par le jeu des robinets M et N, d'amener les niveaux A et G à coïncider au début de chaque expérience. Il faut en même temps créer une surpression convenable dans G, dont on maintient ensuite l'orifice K bouché à l'aide d'un doigt. Lorsqu'on ouvre K pour mettre G en communication avec l'atmosphère, le niveau de l'eau monte dans G et descend dans H, provoquant ainsi une absorption de gaz par C et par conséquent une élévation du niveau A. Etant donné la section choisie pour G, les élévations de niveau dans A et G sont identiques entre deux états d'équilibre statique et si les deux niveaux coïncident au départ, ils coïncident dans tout nouvel état d'équilibre. Mais, pour un phéno-

mène rapide, la montée dans A ne suit celle dans G qu'avec le retard Δ que nous voulons mesurer.

L'amortissement des oscillations de la colonne d'eau HG a été choisi tel que le départ du ménisque G soit bien net et sans oscillations lorsqu'on débouche brusquement l'orifice K. Il est facile de régler un métronome de telle sorte que les niveaux dans G et A commencent à monter exactement à deux battements consécutifs, et l'on mesure ainsi Δ_0 au départ. On peut ensuite déterminer à quels niveaux se trouvent le ménisque G au temps $n\Delta_0$ et le ménisque A au temps $(n+1)\Delta_0$, ces deux niveaux devant coïncider si Δ est constant. En utilisant pour cette détermination un viseur de cathétomètre muni d'une fente horizontale très fine, les ménisques étant éclairés par une lampe commandée par les battements du métronome, nous sommes parvenus à déterminer Δ dans toutes les positions à moins de $1/40$ de seconde près.

Nous n'exposerons pas ici le détail des très nombreuses expériences qui nous ont permis de choisir les caractéristiques de l'appareil finalement adopté et d'élaborer la théorie de son fonctionnement.

III. — Étude théorique.

La complexité du phénomène est telle qu'il n'est possible d'en faire qu'une théorie très grossièrement approchée. L'étude qui suit permet cependant de mieux saisir le mécanisme du fonctionnement de l'appareil et d'utiliser celui-ci dans les meilleures conditions; elle faciliterait éventuellement le choix des modifications à y apporter en vue de l'adapter à de nouvelles conditions de travail.

Nous n'avons pas l'intention, initialement, de mesurer des vitesses d'absorption supérieures à $20 \text{ cm}^3/\text{s}$; c'est pourquoi tous les calculs qui suivent sont faits dans l'hypothèse de cette vitesse maximum. Nous supposons que nous opérons toujours à 20° , le coefficient de viscosité de l'eau étant alors $\eta = 0,01 \text{ C.G.S.}$ De plus, étant donné la faible épaisseur de la veine liquide qui coule le long de la paroi verticale du tube B, nous admettons que la vitesse de chute de l'eau est assez grande pour que le choc de la veine tombante sur le niveau libre B n'ait pas de répercussion sur le fonctionnement du déversoir D. Nous étudierons donc de façon indépendante chacun des trois phénomènes qui commandent le retard Δ : si, à l'instant t , un certain volume de gaz a été absorbé dans le réacteur, le même volume d'eau traversera la section L du déversoir (fig. 7) au temps $t + \theta$, aura rencontré la surface libre du liquide dans B au temps $t + \theta + \varepsilon$ et enfin, aura produit l'élévation corrélative du niveau dans A au temps $t + \theta + \varepsilon + \delta$. Le retard total Δ est par conséquent égal à $\theta + \varepsilon + \delta$. Nous admettons que le retard ε dû à la chute de

l'eau dans B est le même, pour une position donnée du niveau libre dans ce tube, au début du phénomène d'absorption et en fonctionnement de régime (pour une vitesse d'absorption constante). Par contre, les causes de l'existence des retards θ et δ n'étant pas identiques au départ et en régime, nous devrons étudier séparément dans l'un et l'autre cas, le fonctionnement du déversoir D et de la colonne oscillante AB; nous étudierons également les répercussions sur θ et δ d'une brusque variation de l'état de régime.

Nous supposons dans tous les cas que l'équilibre des pressions s'établit instantanément dans toute la masse gazeuse contenue dans le réacteur, les tubes de jonction et la partie libre des tubes A et B, soit au total, en moyenne, dans un volume V de 1 800 cm³. Par contre, nous considérerons comme adiabatiques les compressions et détente de cette même masse gazeuse, qui interviennent pendant une fraction de seconde au début du phénomène d'absorption et lors d'une brusque variation de l'état de régime.

Tous les calculs de ce chapitre sont faits dans le système C.G.S.

Remarque.

Il est indispensable de connaître la nature du régime d'écoulement de l'eau dans la tubulure T et la colonne oscillante AB.

La valeur du débit critique est exprimée par la formule $Q_c = \frac{\pi \eta R_c}{4\rho} d$, avec $\eta = 0,01$, ρ (densité de l'eau) = 1, R_c (valeur critique du nombre de Reynolds) = 2 400, ce qui donne $Q_c = 19 d$, d étant le diamètre du tube.

Pour la tubulure T, dont le diamètre est 1,45 cm, le débit critique est 28 cm³/s. Pour la colonne oscillante AB, c'est évidemment l'étranglement E, constitué par un tube capillaire de 0,2 cm de diamètre, qui impose le débit critique, soit 3,8 cm³/s. Mais nous verrons plus loin, qu'en état de régime, le débit dans E est 19 fois plus petit que la vitesse d'absorption du gaz, de sorte que le débit critique de E correspond à une vitesse d'absorption de $3,8 \times 19 = 72$ cm³/s.

Les deux valeurs 28 et 72 étant nettement supérieures à la vitesse maximum d'absorption de 20 cm³/sec que nous avons décidé d'adopter, le régime est donc partout laminaire et nous pouvons utiliser les formules de Poiseuille.

A. — Écoulement dans la tubulure T et au déversoir D.

A l'état d'équilibre statique, le niveau libre du déversoir est représenté par la courbe 1 (fig. 7). A mesure que le liquide est aspiré par T, sollicité par la dépression créée par une absorption de 20 cm³/sec,

le niveau libre prend successivement les positions 2, 3, 4. L'eau commence alors à couler à travers la section horizontale L et le niveau libre se stabilise finalement dans une position d'équilibre représentée par la courbe 5.

La tubulure T a une longueur $l = 7$ cm et un diamètre $d = 1,45$ cm, ce qui fait une section droite $s = 1,65$ cm². La section d'équilibre statique au déversoir (courbe 1) est $\sigma = 3$ cm² environ. Pour maintenir un débit d'eau $x(t)$ à travers la section L, il faut que le niveau libre se soit élevé, à partir de la section 1, d'une hauteur h qu'il est impossible d'évaluer avec précision à cause de la déformation de la surface libre. Pour $x = 20$ t, en état de régime, h vaut environ 0,8 cm, et le volume nuisible du déversoir compris entre les sections 1, 5 et L est à peu près égal à 2,5 cm³.

1° Équation générale du phénomène.

Nous appellerons respectivement U la vitesse moyenne d'écoulement de l'eau à travers la section droite de la tubulure T, v le volume de gaz absorbé par le réacteur, a le volume d'eau ayant traversé la section 1 du déversoir, b le volume d'eau contenu dans le volume nuisible du déversoir (au-dessus des sections 1 et L) et x le volume d'eau ayant traversé la section L à l'instant t . On a évidemment à tout instant $a - b = x$ si l'on part de l'état d'équilibre statique et $U = \frac{1}{s} \frac{da}{dt}$.

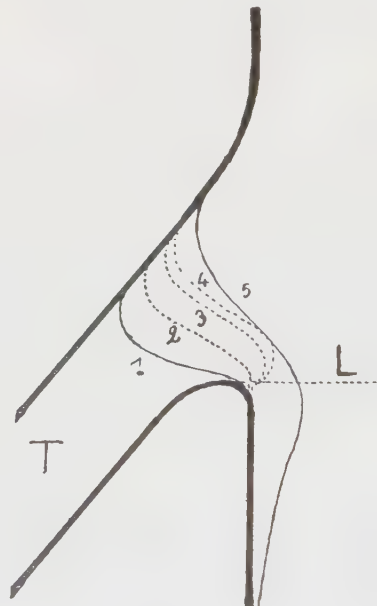


Fig. 7.

Considérons la masse d'eau M contenue dans la tubulure T entre sa section droite d'entrée et la

section 1 de sortie. Elle est soumise à l'instant t , sur sa section 1, à une dépression, par rapport à la pression d'équilibre, $\Pi = p_0 - p - h\rho g$, p_0 et p étant les pressions du gaz dans le réacteur aux instants 0 et t , et elle reçoit de ce fait, entre les instants t et $t + dt$ un travail égal à Πda . Pendant la même période, l'énergie absorbée par les frottements à l'intérieur de la tubulure T, calculée en admettant l'hypothèse de Navier, est égale à $\frac{32\eta l U}{d^2} da$ et l'énergie consommée pour donner à l'eau qui entre dans T l'énergie cinétique nécessaire (responsable de la perte de charge à l'entrée du tube) est $\rho U^2 da$. Enfin, l'énergie cinétique de la masse d'eau M, calculée en admettant la loi de distribution des vitesses de Poiseuille, est égale à $\frac{2}{3} MU^2$. Nous obtenons l'équation générale du phénomène en appliquant le théorème des forces vives :

$$\left(\Pi - \frac{32\eta l}{d^2} U - \rho U^2 \right) da = \frac{2}{3} M d(U^2) \quad (E)$$

2° *Etat de régime à débit constant $v = kt$.*

L'équation (E), dont le second membre est nul, se réduit alors à

$$\Pi - \frac{32\eta l}{d^2} U - \rho U^2 = 0$$

La détente de la masse gazeuse peut être considérée comme à peu près isotherme et l'on a

$$p_0 - p = p_0 \frac{v - a}{V}$$

d'où

$$p_0 \frac{v - a}{V} = h\rho g + \frac{32\eta l}{d^2} U + \rho U^2 \quad (E_1)$$

relation qui exprime que la dépression qui doit exister dans le réacteur, par rapport à la pression d'équilibre, pour assurer au déversoir un débit égal à v , est la somme de trois termes correspondant, le premier à l'élévation du niveau libre au déversoir, le second à la perte de charge due aux frottements dans T et le troisième à la perte de charge à l'entrée de T.

Dans le cas particulier où $k = 20$, h vaut à peu près 0,8 cm et le calcul des deux autres termes du second membre de (E_1) montre que les dépressions correspondantes, exprimées comme h en cm d'eau, sont respectivement de 0,013 et 0,15, ce qui fait au total 0,96 cm d'eau. Expérimentalement, on constate bien dans ce cas une dépression de 1 cm d'eau environ.

Dans le cas général, le premier terme est proportionnel à h , dont nous ne connaissons malheureusement

pas la loi de variation en fonction de k , les formules classiques des déversoirs ne pouvant être appliquées ici; comme il semble toutefois assez probable que h reste à peu près proportionnel à k dans la zone de débit qui nous intéresse, nous admettrons que le premier terme est proportionnel à k . Le deuxième et le troisième terme sont proportionnels respectivement à k et k^2 puisque U est proportionnel à k ; ces deux termes étant très petits par rapport au premier lorsque $k = 20$, nous pourrions donc à fortiori les négliger lorsque k sera inférieur à 20 et réduire (E_1) dans tous les cas, en première approximation, à $p_0 \frac{v - a}{V} = h\rho g$, que l'on peut transformer, en tenant compte de $a - b = x$, de $v = kt$ et de la relation approchée $b = \sigma h$, en

$$x = k \left[t - \frac{h}{k} \left(\frac{V}{p_0} \rho g + \sigma \right) \right] = k(t - \theta)$$

en posant

$$\theta = \frac{h}{k} \left(\frac{V}{p_0} \rho g + \sigma \right)$$

Comme nous avons admis la proportionnalité de h à k , le retard θ reste donc le même en état de régime, quelle que soit la vitesse d'absorption. Il est la somme de deux termes correspondant, le premier au volume absorbé pour créer la dépression de la masse gazeuse capable d'assurer au déversoir un débit $x = v$, le deuxième au volume nuisible du déversoir.

Dans le cas particulier où $k = 20$, on trouve, en tenant compte de tous les termes de (E_1) $\theta = 0,2$. Nous admettrons donc que θ reste égal à 0,2 pour tout état de régime à débit constant avec $k \leq 20$ et que l'on peut écrire :

$$x(t) = v(t - 0,2)$$

3° *Etablissement de l'état de régime au départ.*

Nous nous plaçons ici dans le cas où le phénomène d'absorption à étudier est constamment représenté par la relation $v = kt$, dès l'instant 0, alors que le déversoir est encore en état d'équilibre statique.

L'établissement de l'état de régime ne durant que quelques dixièmes de seconde, nous admettrons que la détente de la masse gazeuse durant cette période est adiabatique. La diminution de pression est par conséquent exprimée par la relation

$$p_0 - p = \gamma p_0 \frac{v - a}{V}$$

la dépression Π est égale à

$$\gamma p_0 \frac{v - a}{V} - \frac{b}{\sigma} \rho g$$

et (E) peut finalement s'écrire

$$\frac{4}{3} M \frac{d^2 a}{dt^2} + \rho \left(\frac{da}{dt} \right)^2 + 8\eta \pi l \frac{da}{dt} + s^2 \left(\frac{\gamma P_0}{V} + \frac{\rho g}{\sigma} \right) a - \frac{\rho g s^2}{\sigma} x = \frac{\gamma P_0 s^2}{V} v$$

ou bien, en remplaçant les lettres par leur valeur

$$16 \frac{d^2 a}{dt^2} + \left(\frac{da}{dt} \right)^2 + 1,8 \frac{da}{dt} + 3030 a - 890 x = 2140 kt$$

C'est cette relation qui va nous permettre d'interpréter le résultat expérimental suivant : au départ, l'état de régime s'établit très rapidement, sans que l'on observe d'oscillations au niveau libre du déversoir, même pour la valeur maximum $k = 20$ avec laquelle nous allons poursuivre ce calcul.

Rappelons d'abord que l'eau ne commence à couler à travers la section L du déversoir que lorsque le niveau libre atteint la section 4 pour laquelle $b = 2$ cm³ environ. Tant que a reste inférieur à 2 cm³, x est donc nul. Par ailleurs, au début du phénomène, $\frac{da}{dt}$ est très petit et on peut négliger les deux termes

en $\frac{da}{dt}$ et $\left(\frac{da}{dt} \right)^2$. L'équation générale se réduit ainsi

$$\text{à } 16 \frac{d^2 a}{dt^2} + 3030 a = 42800 t \text{ dont la solution déterminée par les conditions initiales } a_0 = 0 \text{ et } \left(\frac{da}{dt} \right)_0 = 0$$

est $a = 14 t - \sin 14 t$.

La courbe C_1 correspondante est tracée en pointillé sur la figure 8. On voit aussitôt que pendant le premier dixième de seconde, $\frac{da}{dt}$ demeure inférieur à 10 et qu'il est par conséquent légitime de négliger les termes en $\frac{da}{dt}$ et $\left(\frac{da}{dt} \right)^2$.

La courbe représentant les variations réelles de a en fonction de t , tracée en trait plein sur la figure, est donc confondue avec la courbe C_1 jusqu'au point α , puis continue au-dessous de cette courbe en s'en écartant de plus en plus à cause de l'importance croissante des termes en $\frac{da}{dt}$ et $\left(\frac{da}{dt} \right)^2$. Lorsque a atteint la valeur de 2 cm³, au point β , x cesse d'être nul et l'équation simplifiée n'est plus valable.

Nous avons tracé sur la figure 8, en trait mixte, la droite C_2 d'équation $a = 20 (t - 0,09)$ qui représente l'état de régime pour $a(t)$ si la détente du gaz est isotherme (il faut en effet une absorption de 1,8 cm³ pour créer la dépression de 1 cm d'eau dans le réacteur) et la droite C_3 d'équation $a = 20 (t - 0,065)$ qui représente l'état de régime pour $a(t)$ si la détente est adiabatique. En réalité, la détente est certainement adiabatique au départ, mais devient rapidement isotherme. A partir du point β , la courbe $a(t)$

tend donc d'abord à se rapprocher de la droite C_3 , puis revient vers C_2 avec laquelle elle se confond

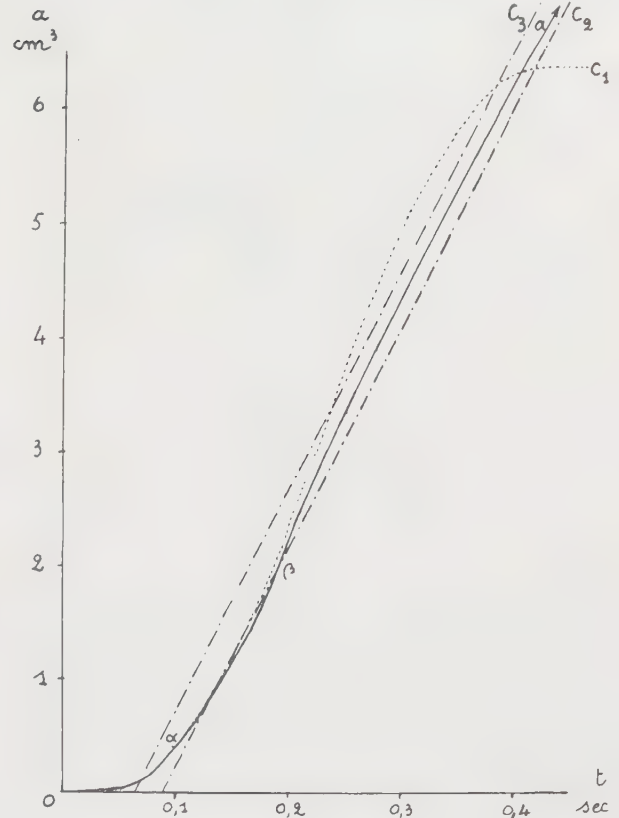


Fig. 8.

lorsque la température du gaz a repris sa valeur initiale. L'absence d'oscillations marquées sur la courbe $a(t)$ tient essentiellement au fait que cette courbe se raccorde très sensiblement en β avec sa droite de régime C_2 , au moment où x cesse d'être nul. A cet instant, $t \approx 0,2$ et a et b ont déjà sensiblement atteint leur valeur de régime. Il en résulte que x est représenté dès cet instant par la relation

$$x(t) = v(t - 0,2)$$

valable pour l'état de régime.

Remarque.

Les résultats que nous venons d'exposer, absence d'oscillations au départ et identité des valeurs de θ en régime et au départ, sont dus essentiellement au choix des caractéristiques de la tubulure T et du déversoir. On peut remarquer notamment que la valeur de θ en régime dépend presque uniquement du déversoir, tandis que l'inertie de la masse d'eau

contenue dans T joue un rôle essentiel pendant les deux premiers dixièmes de seconde.

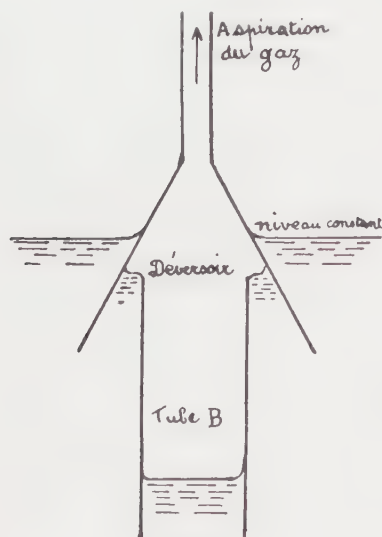


Fig. 9.

Nous avons étudié systématiquement l'influence de l'aire de la section σ sur le régime du déversoir, à l'aide de l'appareil représenté sur la figure 9: le tube B est terminé par une section droite bien horizontale et coiffé d'un entonnoir renversé que l'on peut élever plus ou moins. Le contour du déversoir, constitué par la circonférence entière de B, est évidemment beaucoup plus grand qu'avec l'appareil normal, mais il est pratiquement impossible de rendre le seuil parfaitement horizontal et l'eau ne coule en réalité que par quelques veines privilégiées.

Quant à la section σ , elle croît de 1 à 60 cm² à mesure qu'on soulève l'entonnoir.

Pour $\sigma = 60$ cm², la dépression de régime dans le réacteur est seulement de 0,1 cm pour $v = 20$ t, mais la capillarité impose alors un fonctionnement discontinu au déversoir et le niveau monte par bonds dans le tube A. Pour éviter ce phénomène il faut que σ soit inférieur à 10 cm². Si l'on donne au contraire à σ une valeur très petite, 1 cm² par exemple, la dépression de régime atteint plusieurs centimètres. En prenant $\sigma = 3$ cm² comme avec l'appareil normal, la dépression de régime est 0,4 cm au lieu de 1 cm. Malgré ce léger avantage, qui deviendrait plus important pour de très grands débits, nous avons préféré conserver l'appareil à tubulure latérale qui ne risque pas de se dérégler tandis qu'un léger déplacement de l'entonnoir suffit à modifier considérablement le régime du déversoir.

4° Etat de régime à débit variable.

Lorsque la fonction $v(t)$ cesse d'être linéaire, nous ne pouvons pas songer à utiliser, pour l'étude du

phénomène, l'équation générale (E), qui se complique encore du fait que les variations de pression du gaz ne sont ni tout à fait isothermes ni tout à fait adiabatiques et que, d'autre part, le volume $b = a - x$ est lié au débit par une loi que nous ne connaissons pas. L'étude de l'établissement de l'état de régime au départ permet cependant d'espérer que tant que $\frac{dv}{dt}$ varie lentement, le système se trouve à chaque instant dans un état très voisin de l'état de régime correspondant à un débit égal au débit véritable à l'instant considéré et que par conséquent la loi $x(t) = v(t - 0,2)$ reste toujours valable, mais on peut se demander s'il en est toujours ainsi lorsque $\frac{dv}{dt}$ vient à varier très brusquement. Plaçons nous, pour le voir, dans le cas le plus défavorable, celui où l'on passe instantanément du régime $v = 20$ t au régime $v = \text{cte}$.

L'expérience montre qu'après un tel arrêt brusque de l'absorption, le niveau libre au déversoir est sensiblement celui de l'équilibre statique normal, après que l'équilibre des températures et des pressions de la masse gazeuse est rétabli. La quantité d'eau qui a coulé au déversoir après l'annulation de $\frac{dv}{dt}$ est

donc bien celle destinée à combler le retard de 0,2 s, soit 4 cm³. Cette eau n'a certainement pas coulé en moins de 0,2 s, car le niveau libre du déversoir n'a pas pu monter plus haut que sa position d'équilibre correspondant à $v = 20$ t; il est même certain qu'il a coulé moins de 4 cm³ d'eau pendant les deux premiers dixièmes de seconde, sinon le niveau libre du déversoir aurait dû rester stationnaire pendant toute cette période et l'eau aurait ensuite continué à couler au delà de 4 cm³. Nous connaissons donc un maximum de la quantité d'eau qui a traversé la section L pendant les deux premiers dixièmes de seconde. Le calcul qui suit permet de mieux préciser le phénomène.

Nous avons déjà établi que la dépression du gaz à l'instant 0 est de 0,96 cm d'eau, correspondant à $v - a = 1,73$ cm³. Elle se trouve diminuée à l'instant t de $\gamma p_0 \frac{a}{V}$ du fait de la compression adiabatique

que subit le gaz quand v cesse brusquement de croître. Dans ces conditions, l'équation générale (E) prend la forme

$$16 \frac{d^2 a}{dt^2} + \left(\frac{da}{dt} \right)^2 + 1,8 \frac{da}{dt} + 2140 a = 2660 - 890 b$$

avec les valeurs initiales

$$\left(\frac{d^2 a}{dt^2} \right)_0 = 0 \quad \left(\frac{da}{dt} \right)_0 = 20 \quad a_0 = 0 \quad b_0 = 2,5$$

On peut facilement intégrer cette équation en

majorant puis en minorant les termes en $\left(\frac{da}{dt}\right)^2$, $\frac{da}{dt}$ et b entre les temps 0 et 0,1 et on trouve ainsi que la valeur de a pour $t = 0,1$ est comprise entre 1,6 et 1,8 cm³, la valeur la plus probable étant 1,7 cm³. La valeur la plus probable de x est alors 1,9 cm³ et celle de b 2,3 cm³. En procédant de la même façon pour la période suivante, on constate que $\frac{da}{dt}$ s'annule

pour $t = 0,14$, a étant alors égal à 1,9 cm³ environ et x à 2,5 cm³. A cet instant, il existe une légère suppression de la masse gazeuse et a commence à décroître, mais b étant égal à 1,9 cm³, l'eau continue à couler au déversoir et x atteint environ 3,2 cm³ au temps $t = 0,2$. C'est à ce moment que l'erreur est la plus grande, $v(t - 0,2) - x(t)$ étant égal à 0,8 cm³ correspondant à 0,04 seconde.

En conclusion, même dans ce cas très défavorable, on ne constate pratiquement pas d'oscillations au niveau libre du déversoir puisque la valeur maximum de a , soit 1,9 cm³, est de très peu supérieure à sa valeur définitive 1,73 et que ce léger dépassement lui-même n'est pas décelable parce que x reste à tout instant inférieur à a et que le niveau libre du déversoir s'abaisse constamment. D'autre part, la plus grande variation de θ est seulement de 0,04 seconde. Nous pouvons donc écrire dans tous les cas, aussi bien au départ qu'en régime de débit variable quelconque $x(t) = v(t - 0,2 \pm 0,04)$.

B. — Chute de l'eau du déversoir jusqu'au niveau libre dans le tube B.

Nous avons admis que ϵ , temps de chute à partir du déversoir jusqu'à un niveau quelconque choisi dans le tube B, était le même, pour un débit donné, au début de l'absorption et en fonctionnement de régime à débit constant. Il nous suffit donc d'étudier le phénomène en régime. Nous l'avons fait avec précision pour un débit de 20 cm³/s, la vitesse moyenne de l'eau dans la tubulure T étant alors de 12 cm/s.

L'observation de la forme de la veine liquide, représentée sur la figure 10 de profil et de face, jointe à la mesure directe du temps de chute de L jusqu'à des niveaux variés dans le tube B nous a permis d'établir le tableau ci-dessous.

j est la cote du plan de section au-dessous du déversoir.

s l'aire de la section, l la largeur et e l'épaisseur maximum de la veine liquide.

U la vitesse moyenne de l'eau à travers la section s
 t le temps de chute de l'eau entre deux plans consécutifs.

Les nombres du tableau ne sont pas tous des résultats de mesures, mais beaucoup ont été calculés en

utilisant le fait que le débit est le même à travers toutes les sections et en cherchant à représenter par des courbes d'allure régulière les variations de s en fonction de j , et de U en fonction de t . De cette

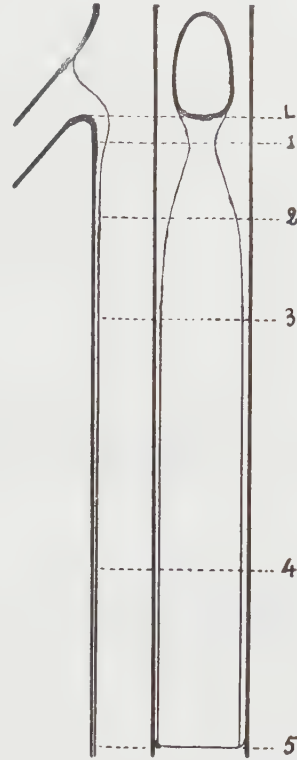


Fig. 10.

dernière courbe, on peut d'ailleurs déduire l'accélération, qui décroît de 980 en L jusqu'à 0.

Section	j	l	e	s	U	t
L	0	2	0,8	1,5	13	0,038
1	1	1	0,5	0,4	50	0,045
2	4	3	0,1	0,25	80	0,044
3	8	4	0,06	0,21	95	0,103
4	18	4	0,05	0,20	100	0,070
5	25	4	0,05	0,20	100	

Durée totale de chute $\epsilon = 0,3$.

Le frottement de la veine liquide contre la paroi de verre augmente en effet très vite avec la vitesse de chute et surtout avec l'étalement de la veine; la force de frottement équilibre presque la pesanteur dès le plan 3 où la vitesse limite est déjà pratiquement atteinte.

Ne connaissant pas la loi de variation de la force de

frottement en fonction de e et U , on ne peut pas étudier théoriquement les variations de ε en fonction du débit. Expérimentalement, on constate que ε augmente sensiblement lorsque le débit diminue. Il atteint presque 0,6 s pour un débit de 1 cm³/s, mais il convient de remarquer que l'étude de débits aussi faibles est sans intérêt puisque les courbes Γ et Γ' sont alors pratiquement superposables.

C. — Etude de la colonne oscillante AB.

Dans ce qui suit, y est le volume d'eau ayant rencontré la surface libre dans le tube B, à l'instant t . Par conséquent $y(t) = x(t - \varepsilon)$.

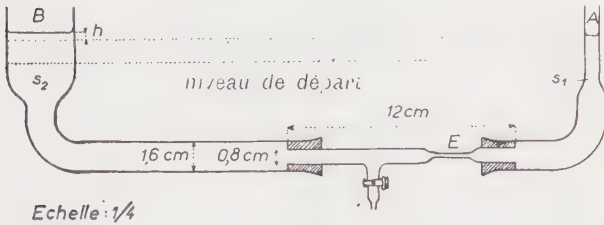


Fig. 11.

z est le volume d'eau ayant pénétré dans le tube A, à travers le capillaire, à l'instant t . C'est donc z que l'on mesure en photographiant le niveau de l'eau dans A.

La section de A est $s_1 = 0,57$ cm², celle de B $s_2 = 10,2$ cm².

Le capillaire a une longueur $\lambda = 2$ cm, un diamètre $d = 0,2$ cm et une section $s = 0,031$ cm².

Si l'instant 0 est celui d'un équilibre statique pour lequel les niveaux A et B sont dans un même plan horizontal, y et z sont liés à tout instant par la relation.

$$y = \frac{s_1 + s_2}{s_1} z + h s_2 \quad \text{ou bien} \quad y = 19z + 10,2 h$$

h étant la hauteur du niveau B au-dessus du niveau A (fig. 11).

1° Equation générale du phénomène.

Cherchons d'abord d'où vient l'énergie nécessaire pour maintenir la vitesse d'écoulement de l'eau de B vers A à sa valeur de régime pour un débit constant $\frac{dy}{dt} = 20$ cm³/s.

Appelons φ le débit à travers le capillaire, donc à travers toute section du tube A et des tubes de jonction de B à A. $\varphi = \frac{dz}{dt}$

Si δ est le retard dans le temps dû à la colonne oscillante AB, c'est-à-dire si $z(t) = \frac{1}{19} y(t - \delta)$, le

volume d'eau correspondant à ce retard, soit $\delta \frac{dy}{dt}$, se trouve à chaque instant dans B, au-dessus du plan passant par le niveau libre A. Par conséquent $\delta \frac{dy}{dt} = h s_2$ et $y = 19z + \delta \frac{dy}{dt}$. En dérivant cette relation, on obtient :

$$\left(1 - \frac{d\delta}{dt}\right) \frac{dy}{dt} = 19 \frac{dz}{dt}$$

puisque, en état de régime, $\frac{d^2 y}{dt^2}$ est nul.

δ n'est pas rigoureusement constant; il augmente très lentement à mesure que le niveau libre s'élève dans B, mais $\frac{d\delta}{dt}$ est certainement négligeable par rapport à 1, de sorte que l'on a

$$\frac{dy}{dt} = 19 \frac{dz}{dt} = 19 \varphi$$

L'énergie consommée pendant le temps dt pour vaincre le frottement dans un élément de tube de longueur dl et de diamètre D est, en admettant l'hypothèse de Navier $\frac{128 \eta \varphi^2 dt}{\pi D^4} \frac{dl}{D^4}$. On voit immédiatement que, pour toute la colonne oscillante, le capillaire intervient seul dans le calcul de cette énergie qui est donc égale à $\frac{128 \eta \varphi^2 \lambda}{\pi d^4} dt$, en négligeant les corrections de bouts de capillaire. Il faut également fournir à l'eau qui entre dans le capillaire pendant le temps dt une énergie cinétique $\rho \frac{\varphi^3}{s^2} dt$ qui est transformée en chaleur à la sortie du capillaire. Au total, pour maintenir le débit φ , il faut fournir à l'eau de la colonne oscillante, pendant le temps dt , une énergie

$$W_1 = \left(\frac{128 \eta \varphi^2 \lambda}{\pi d^4} + \rho \frac{\varphi^3}{s^2} \right) dt = \frac{\varphi}{s^2} (8 \eta \pi \lambda + \rho \varphi) dz$$

ou encore, φ étant égal à $\frac{20}{19}$, $W_1 = 1700 dz$.

Pendant ce même temps, la colonne oscillante reçoit de la pesanteur un travail $W_2 = \rho g h dz$. Or, on constate expérimentalement que l'on a à peu près dans ce cas $\delta = 0,2$ s correspondant à $h = 0,39$ cm et à $W_2 = 380 dz$.

W_2 étant très inférieure à W_1 , la différence

$$W_3 = W_1 - W_2 = 1320 dz$$

ne peut être fournie que par l'énergie cinétique W que possède l'eau tombant du déversoir lorsqu'elle atteint le niveau libre B. Nous avons vu dans le paragraphe B que la vitesse moyenne de l'eau est

le plus souvent dans ce cas $U = 100$ cm/s. Ne connaissant pas la répartition des vitesses dans une section horizontale de la veine liquide, on ne peut calculer W avec précision, mais on en obtient une valeur approchée par défaut en admettant que la vitesse est la même dans tous les points d'une section droite. On trouve ainsi $W = \frac{1}{2} \rho \frac{dy}{dt} U^2 dt = \frac{19}{2} \rho U^2 dz = 95\,000 dz$, soit 72 fois W_3 . La presque totalité de W sert donc à créer des tourbillons dans le tube B et se dissipe finalement sous forme de chaleur.

Il serait intéressant de pouvoir calculer directement quelle fraction de W est transformée en énergie cinétique dans la colonne oscillante. On ne peut évidemment pas utiliser le théorème des forces vives à cause de l'importance des tourbillons, mais on peut chercher à appliquer le théorème des quantités de mouvement en projection sur la verticale.

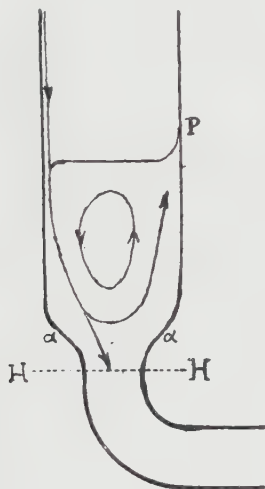


Fig. 12.

On peut avoir une idée de la répartition des vitesses à un instant donné dans l'eau contenue dans B en faisant tomber de l'eau colorée par le déversoir D. L'allure générale des filets liquides est représentée sur la figure 12. La veine tombante conserve assez longtemps son individualité et vient se réfléchir au fond du tube B, principalement au centre de la section HH. Une très petite partie de la veine traverse cette section, mais la plus grande partie remonte avec une vitesse suffisante pour que l'eau s'élève en P de 0,5 cm au-dessus du plan horizontal du niveau libre.

Nous allons appliquer le théorème des quantités de mouvement à la masse d'eau M comprenant d'une part la masse m contenue dans le tube B entre le plan HH et le niveau libre, d'autre part la portion de veine tombante qui pénètre dans la masse m

entre les instants t et $t + dt$. Cette dernière a pour masse ρdy et, pour vitesse à l'instant t , U que l'on considère encore, faute de mieux, comme égale à la vitesse moyenne à travers une section droite. La masse m se déplace vers le bas d'un mouvement uniforme avec une vitesse de 0,1 cm/s. La diminution de la quantité de mouvement de la masse M pendant le temps dt se réduit donc à $\rho dy U$. Si l'on appelle F la composante verticale de la résultante des forces agissant sur M, le théorème des quantités de mouvement s'écrit $\rho dy U = F dt$; d'où $F = \rho \frac{dy}{dt} U$.

Les forces à composante verticale agissant sur M sont la pression atmosphérique, la pesanteur, les réactions R des parois $\alpha\alpha$ non verticales du tube B et la force Φ exercée de bas en haut à travers la section HH par l'eau située au-dessous de cette section. On peut certainement négliger les forces de frottement de l'eau contre les parois verticales du tube B car les filets liquides ayant une grande vitesse sont assez éloignés de ces parois et de plus vont les uns vers le haut, les autres vers le bas. Les seules, parmi les forces considérées, qui aient une composante verticale dirigée de bas en haut sont R et Φ . On a donc nécessairement $F = R_1 + \Phi_1$, R_1 étant une partie de la composante verticale de R et Φ_1 une partie de la composante verticale de Φ . Le reste des composantes verticales de R et Φ , c'est-à-dire $R - R_1$ et $\Phi - \Phi_1$ doit annuler exactement l'action de la pression atmosphérique et de la pesanteur sur la masse d'eau M.

Φ_1 doit vraisemblablement être beaucoup plus grand que R_1 , car les filets liquides descendants viennent se réfléchir au centre de la section HH et non sur les parois $\alpha\alpha$, mais il n'est pas possible de connaître le rapport $\chi_1 = \frac{\Phi_1}{F}$; on peut seulement dire que χ_1

doit être d'autant plus grand, c'est-à-dire d'autant plus voisin de 1 que les filets liquides conservent mieux leur individualité entre la surface libre et la section HH, donc qu'ils ont moins de chemin à parcourir.

Nous pouvons maintenant calculer W_3 qui est le travail effectué par la force exactement opposée à Φ_1 , qui agit de haut en bas sur la colonne oscillante à travers la section HH. Le déplacement du point d'application de cette force pendant le temps dt ne peut être calculé exactement, mais il est certainement proportionnel à la vitesse moyenne de l'eau à travers la section HH et peut donc être mis sous la forme $\chi_2 dz$, χ_2 dépendant essentiellement de la répartition des vitesses dans la section droite HH. Finalement :

$$W_3 = \chi_2 \Phi_1 dz = \chi_1 \chi_2 \rho \frac{dy}{dt} U dz = \chi \rho \frac{dy}{dt} U dz$$

en posant $\chi = \chi_1 \chi_2$

Nous ne pouvons pas préciser davantage l'expression de W_3 . Il est cependant intéressant que nous ayons réussi à mettre en évidence la signification du coefficient de proportionnalité χ , qui varie à peu près comme χ_1 en fonction de la cote du niveau libre B et du débit, ce qui permet de prévoir approximativement le sens de ses variations.

Dans le cas particulier que nous avons étudié au début de ce paragraphe, $\frac{dy}{dt} = 20$ et $U = 100$; donc $W_3 = 2\,000\,\chi dz$. Or nous avons trouvé $W_3 = 1\,320\,dz$ D'où $\chi = 0,66$.

Pour pouvoir écrire l'équation générale du phénomène, il nous reste maintenant à calculer l'énergie cinétique à l'instant t de la colonne oscillante comprise entre la section HH et le niveau libre A. L'énergie cinétique d'une portion de tube de longueur l et de section σ traversée par un débit φ est égale à $\frac{2}{3}\rho\varphi^2\frac{l}{\sigma}$. Pour toute la colonne, nous avons donc

$$E = \frac{2}{3}\rho I\varphi^2 \text{ en posant } I = \int \frac{dl}{\sigma}.$$

L'application du théorème des forces vives nous fournit alors l'équation générale

$$W_2 + W_3 - W_1 = dE,$$

soit en explicitant tous les termes :

$$\frac{4}{3}\rho I \frac{d^2z}{dt^2} + \frac{\rho}{s^2} \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 + \frac{8\eta\pi\lambda}{s^2} \frac{dz}{dt} + \frac{19\rho g}{s_2} z = \frac{\rho g}{s_2} y + \chi\rho U \frac{dy}{dt}$$

et enfin, en remplaçant les lettres par leur valeur (nous avons pris pour I une valeur moyenne correspondant à une hauteur d'eau de 10 cm dans le tube A) :

$$150 \frac{d^2z}{dt^2} + 1040 \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 + 520 \frac{dz}{dt} + 1800 z = 95 y + \chi U \frac{dy}{dt} \quad (G)$$

2° Etat de régime à débit constant $y = kt$.

L'équation (G) transformée en utilisant les relations $y = 19 z + \delta \frac{dy}{dt}$ et $\frac{dy}{dt} = 19 \frac{dz}{dt}$ établies dans le paragraphe précédent, ainsi que $y = kt$, devient après simplification $95\,\delta + \chi U = 2,9\,k + 27$ (G_1).

C'est cette relation qui doit servir de base à notre discussion. Nous avons constaté expérimentalement que $\Delta = \theta + \varepsilon + \delta$ est égal à 0,7 s pour l'état de régime $y = 20\,t$, lorsque le niveau libre B se trouve dans le plan 5 (fig. 10). Or, nous avons déjà établi que θ est constant et égal à 0,2 s. Pour que le principe de l'appareil soit vérifié, il faut donc que $\varepsilon + \delta$ soit également constant et égal à 0,5 s.

Plaçons nous d'abord dans le cas où $k = 20$.

Si le niveau libre B est dans le plan 5, $U = 100$,

$\varepsilon = 0,3$ d'où $\delta = 0,2$. La relation (G_1) nous donne $\chi = 0,66$, valeur que nous avons déjà calculée plus haut.

Si le niveau libre B est dans le plan 3, $U = 95$, $\varepsilon = 0,13$ d'où $\delta = 0,37$. La relation (G_1) nous donne alors $\chi = 0,53$, valeur tout à fait normale, car χ doit diminuer à mesure que le niveau libre s'élève dans B.

Le même calcul nous conduit à $\chi = 0,56$ lorsque le niveau libre est dans le plan 2 et à $\chi = 0,82$ lorsqu'il est dans le plan 1. Or χ continue certainement à décroître à partir de 0,53 lorsque le niveau libre s'élève au-dessus du plan 3. Les valeurs de δ que nous avons introduites dans (G_1) pour le calcul des valeurs 0,56 et surtout 0,82 de χ étaient donc trop faibles. On peut en conclure que, lorsque le niveau libre monte au-dessus du plan 3, δ croît plus vite que ε ne décroît et que la somme $\varepsilon + \delta$ devient supérieure à 0,5.

Examinons maintenant le cas $k = 1$. La relation (G_1) devient $95\,\delta + \chi U = 30$.

Si le niveau libre se trouve dans le plan 5, on peut admettre comme valeurs probables $U = 70$ et $\chi = 0,60$, ce qui donnerait pour δ une valeur légèrement négative de l'ordre de $-0,12$ s; ε étant dans ce cas égal à 0,6, la somme $\varepsilon + \delta$ serait donc encore égale à 0,5.

Si le niveau libre se trouve, au contraire, très près du déversoir, dans le plan 1 par exemple, χ est certainement très petit et U également, de sorte que χU doit être voisin de 0, ce qui donne pour δ une valeur de l'ordre de 0,3, donc une somme $\varepsilon + \delta$ sans doute légèrement trop faible.

Dans l'ensemble, le fait que $\varepsilon + \delta$ demeure constant quels que soient la valeur de k et le niveau libre dans B s'explique donc assez bien, sauf lorsque le niveau libre est voisin du déversoir et que k est assez grand. Ce cas est heureusement celui que nous avons le moins de chance de rencontrer dans nos expériences, car les vitesses d'absorption les plus élevées s'observent normalement au début des réactions, alors que le niveau libre se trouve dans la partie inférieure de B. De toutes façons, il semble préférable de ne pas utiliser les 3 cm de tube situés juste au-dessous du déversoir.

Cette restriction faite, on peut s'attendre à ce que $\varepsilon + \delta$ reste égal à 0,5 pour les débits ne dépassant pas 20 cm³/s. Pour les débits plus élevés, il est à craindre, étant donné l'importance du terme $2,9\,k$ dans la relation (G_1), que δ augmente plus vite que ε ne diminue et que Δ devienne sensiblement supérieur à 0,7. Seule, l'expérience pourra nous montrer l'importance de cette augmentation.

3° Etablissement de l'état de régime au départ.

Nous nous plaçons dans le cas où $\frac{dy}{dt}$ prend, dès l'instant 0, la valeur constante 20 cm³/s, le niveau

libre dans B étant situé dans le plan 5. Il est facile, ici encore, de montrer le rôle essentiel joué par la force vive de l'eau qui tombe du déversoir. En effet, si l'on supprime le terme en $\frac{dy}{dt}$ dans l'équation (G), on obtient des limites supérieures de z et $\frac{dz}{dt}$ au bout de 0,2 seconde, en annulant les termes d'amortissement en $\left(\frac{dz}{dt}\right)^2$ et $\frac{dz}{dt}$; (G) se transforme en

$$150 \frac{d^2z}{dt^2} + 1800 z = 95 y = 1900 t,$$

qu'il est facile d'intégrer en tenant compte des conditions à l'origine $z_0 = 0$ et $\left(\frac{dz}{dt}\right)_0 = 0$. On trouve ainsi, pour $t = 0,2$, $z = 0,014$ et $\frac{dz}{dt} = 0,24$, et la valeur de régime $\frac{dz}{dt} = 1,06$ n'est atteinte qu'au bout de 0,45 s alors que l'expérience montre qu'elle est pratiquement atteinte en 0,2 s. Il est donc indispensable de tenir compte du terme en $\frac{dy}{dt}$.

Cependant, si l'on utilise l'équation (G) complète pour déterminer l'allure du début du phénomène, on trouve $z = 1$ pour $t = 0,2$ alors que l'expérience montre que z est encore pratiquement nul à cet instant. Ce désaccord provient de ce que notre calcul, basé sur l'application du théorème des quantités de mouvement, n'est pas valable au moment du choc initial de la veine tombante sur la surface libre B, les premiers filets liquides étant dispersés dans la masse d'eau avant d'atteindre la section HH.

Le phénomène responsable du retard δ_0 au départ est très différent de celui qui intervient en régime. Le début de la montée du niveau libre dans B paraît coïncider avec le moment où les premiers filets non dispersés de la veine tombante atteignent la section HH; or, ce phénomène est complètement indépendant du capillaire d'amortissement. Il est vrai que le capillaire intervient dans le calcul de l'inertie I de la colonne oscillante, dont peut dépendre δ_0 , mais seulement au même titre que les autres tubes renfermant la colonne. En fait, l'expérience montre que Δ_0 et par conséquent δ_0 demeurent sensiblement constants, pour un débit donné, quand on modifie le diamètre du capillaire. Au contraire, en fonctionnement de régime, δ dépend essentiellement du capillaire, qui intervient seul dans le calcul des deux termes d'amortissement.

En conséquence, δ_0 étant égal à 0,2 s pour un débit de $20 \text{ cm}^3/\text{s}$, il faut choisir un capillaire donnant à δ la même valeur en régime. Si l'on utilise un capillaire de diamètre trop petit, δ et par suite Δ sont plus grands en régime qu'au départ. En traçant sur un même graphique les courbes Γ et Γ' correspondant

à un même phénomène d'absorption et en essayant de les superposer par une translation Δ le long de l'axe des temps, on obtient la figure 13_a.

Si l'on utilise au contraire un capillaire de trop grand diamètre, δ et par suite Δ sont plus petits en régime qu'au départ et les courbes Γ et Γ' sont disposées comme sur la figure 13_b.

Il est donc facile de voir si un capillaire est trop large ou trop étroit. Le décalage Δ en régime étant sensiblement constant pour un capillaire donné, il suffit de le mesurer en un seul point, au bout de 3 secondes par exemple, et de le comparer à Δ_0 . C'est ainsi que nous avons choisi le capillaire qui nous a servi pour toutes nos expériences et qui convenait parfaitement pour tous les débits égaux ou inférieurs à $20 \text{ cm}^3/\text{s}$. Nous verrons plus loin les résultats obtenus pour des débits plus élevés.

4° État de régime à débit variable.

L'équation (G) est beaucoup trop compliquée pour nous permettre d'étudier directement le phénomène.

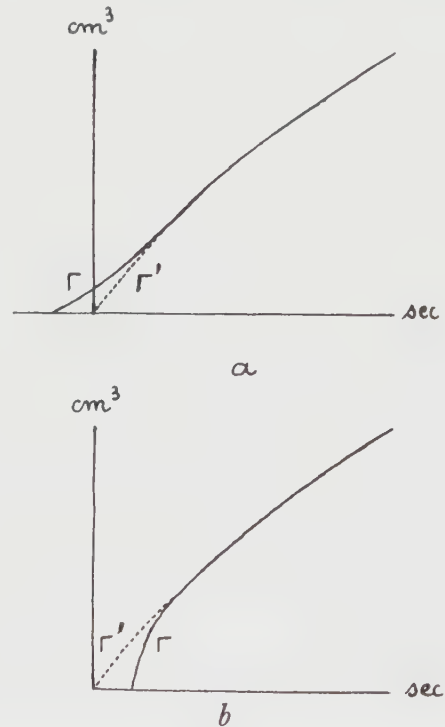


Fig. 13.

Il paraît vraisemblable que tant que $\frac{dy}{dt}$ varie lentement, le système se trouve à chaque instant dans un état très voisin de l'état de régime correspondant à un débit égal au débit véritable à l'instant considéré, mais on peut se demander s'il en est toujours ainsi

lorsque $\frac{dy}{dt}$ vient à varier très brusquement. Plaçons-nous, pour le voir, dans le cas le plus défavorable, celui où l'on passe instantanément du régime $y = 20t$ au régime $y = \text{cte}$ (l'étude du fonctionnement du déversoir nous a montré que l'on se trouvait à peu près dans ces conditions lorsqu'on annulait brusquement $\frac{dy}{dt}$). En remplaçant dans (G) y par $20 \times 0,2 = 4$ et $\frac{dy}{dt}$ par 0, on obtient l'équation du phénomène :

$$150 \frac{d^2z}{dt^2} + 1040 \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 + 520 \frac{dz}{dt} = 95(4 - 19z) \quad (G_2)$$

avec les conditions initiales :

$$z_0 = 0 \quad \left(\frac{dz}{dt} \right)_0 = 1,06$$

Il faudrait, pour que le principe de l'appareil soit vérifié, que z atteigne la valeur $\frac{4}{19} = 0,21 \text{ cm}^3$ au bout de 0,2 seconde, puis demeure constant.

On obtient une valeur approchée par défaut de z pour $t = 0,2$ en annulant le second membre de (G_2), qui devient ainsi facilement intégrable. On trouve $0,10 \text{ cm}^3$.

On obtient une valeur approchée par excès de z pour $t = 0,2$ si l'on intègre G_2 successivement pour $1,06 < \frac{dz}{dt} < 0,8$, puis $0,8 < \frac{dz}{dt} < 0,6$, etc., en minuant les deux termes d'amortissement dans chacun de ces intervalles. On trouve ainsi $0,14 \text{ cm}^3$, nombre qui est certainement très voisin de la valeur réelle.

On peut par conséquent estimer que z , pour $t = 0,2$, vaut $0,13 \text{ cm}^3$ au lieu de $0,21$, ce qui correspond à un décalage de 0,07 seconde.

La plus grande variation de δ n'étant que 0,07 seconde dans ce cas très défavorable, on peut donc raisonnablement admettre que, pour des variations assez lentes de $\frac{dy}{dt}$, δ restera constant avec une approximation bien meilleure.

5° Oscillations libres de la colonne AB.

Il est intéressant, pour terminer cette étude, de déterminer les caractéristiques des oscillations libres de la colonne AB. L'équation du phénomène est

$$15 \frac{d^2z}{dt^2} + 104 \left(\frac{dz}{dt} \right) \left| \frac{dz}{dt} \right| + 52 \frac{dz}{dt} + 180z = 0.$$

Le terme en $\left(\frac{dz}{dt} \right)^2$ doit en effet être remplacé par $\left(\frac{dz}{dt} \right) \left| \frac{dz}{dt} \right|$ dans l'équation (G) chaque fois que $\frac{dz}{dt}$ est susceptible de devenir négatif. Si nous négligeons ce terme, l'équation précédente devient celle d'un

mouvement oscillatoire amorti dont le degré d'amortissement est 0,50, la pseudo-période 2,1 s et le décroissement logarithmique 3,6, de sorte que le rapport de deux élongations consécutives de sens contraires est $\frac{1}{6}$. En fait, le terme en $\left(\frac{dz}{dt} \right) \left| \frac{dz}{dt} \right|$ augmente certainement l'amortissement de façon sensible, mais ne doit pas modifier beaucoup la pseudo-période car il est très petit au voisinage des maximum de $|z|$. Ces résultats sont en excellent accord avec ceux trouvés expérimentalement : période un peu supérieure à 2 secondes, rapport de deux élongations consécutives de sens contraires égal à $\frac{1}{10}$. Pratiquement, les oscillations

sont complètement amorties au bout de 2 secondes, ce qui explique que l'on n'observe jamais d'oscillations dans le tube A.

La connaissance de la valeur 0,50 du degré d'amortissement peut éventuellement faciliter le choix du capillaire convenable pour la construction de tout appareil de même type.

IV. — Vérification expérimentale des résultats obtenus avec l'appareil définitif.

A. — Principe.

Nous avons utilisé des écoulements d'eau comme phénomènes auxiliaires, comme nous l'avions fait dans les expériences préliminaires, mais en cherchant cette fois à comparer avec autant de précision que possible les courbes Γ et Γ' tout entières correspon-

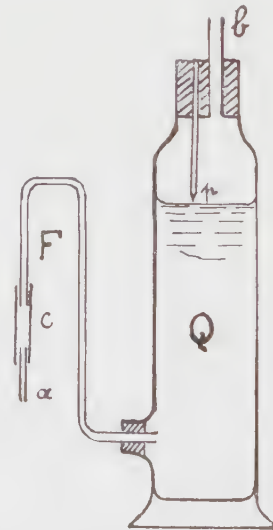


Fig. 14.

dant à un même phénomène. Le principe du dispositif auxiliaire est représenté sur la figure 14.

Un flacon Q, communiquant par un tube b avec l'appareil de mesure des volumes sous pression constante, contient de l'eau qui peut s'écouler par un tube F formant siphon. Chaque fois qu'il coule un volume v d'eau par l'orifice a , un même volume v de gaz est absorbé par b . L'appareil de mesure des volumes enregistre photographiquement cette absorption et fournit ainsi une courbe Γ pour tout phénomène d'écoulement d'eau par le siphon F.

La courbe Γ' correspondante est déterminée par points, ce qui exige que le phénomène d'écoulement puisse être reproduit identique à lui-même autant de fois qu'on le désire. Dans ce but, on amène le niveau de l'eau dans Q à affleurer à une pointe fixe p au début de chaque expérience; comme, d'autre part, la pression du gaz dans Q est maintenue constante par rapport à la pression atmosphérique, le niveau final d'équilibre est le même à la fin de chaque expérience. La reproductibilité du phénomène se trouve donc ainsi exactement réalisée.

Voici comment l'on opère pour construire une courbe Γ' :

Le niveau dans Q affleurant à la pointe p , l'orifice a est maintenu bouché à l'aide d'un doigt. On ouvre a au battement 0 d'un métronome réglé sur la seconde et l'eau commence aussitôt à couler dans un cristalliseur. On arrête l'écoulement au battement n du métronome en pinçant brusquement le caoutchouc C entre le pouce et l'index et on pèse l'eau recueillie dans le cristalliseur. On obtient ainsi l'ordonnée du point d'abscisse $t = n$. Ce procédé simple donne d'excellents résultats. Voici par exemple les poids d'eau recueillis en 3 secondes dans cinq essais consécutifs:

135,7 g; 136,7 g; 137,9 g; 136,5 g; 136,4 g.

L'écart maximum par rapport à la valeur moyenne 136,7 est seulement de 1,2 g correspondant à peu près à $\frac{1}{30}$ de seconde.

Ce dispositif permet de donner assez exactement à la courbe Γ' l'allure que l'on désire en modifiant la longueur et le diamètre du tube F ainsi que la position de l'orifice a .

B. — Résultats.

Le premier point à signaler est la fidélité parfaite de l'appareil: toutes les courbes Γ représentant un même phénomène d'écoulement d'eau coïncident très exactement, même pour des débits de l'ordre de 100 cm³/s.

1^o Débits inférieurs à 20 cm³/s.

Rappelons que l'appareil a été conçu initialement pour travailler dans de telles conditions.

La figure 15 est la reproduction à l'échelle $\frac{8}{11}$ d'une courbe Γ . La longueur d représente un déplacement de 10 cm du niveau libre dans le tube A et chaque intervalle noir ou blanc de la bande pointillée située

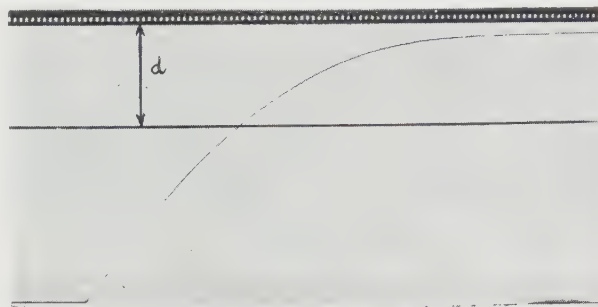


Fig. 15.

à la partie supérieure de la photographie vaut $\frac{1}{4}$ de seconde. La vitesse initiale du phénomène étudié est de 15 cm³/s. Nous avons effectué 67 déterminations, par pesées, de points de Γ' , sans mettre en évidence aucune différence sensible entre Γ et Γ' . Le volume total absorbé étant de 259 cm³, 42 pointés ont donné une différence d'ordonnées inférieure à 1 cm³ pour des points de même abscisse de Γ et Γ' et 25 pointés une différence comprise entre 1 et 2 cm³. De tels écarts étant de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales possibles, on peut considérer le résultat comme parfait. Il n'y a donc lieu de faire subir aucune correction à la courbe Γ .

La figure 16 représente le cas du passage brusque d'un débit de 13 cm³/s à un débit nul. Comme sur toutes les figures de ce paragraphe, la courbe Γ est tracée en trait plein et la courbe Γ' en pointillé. Le décalage maximum au moment du point anguleux de Γ' est 0,06 s. Nous avons trouvé dans l'étude théorique un retard maximum de 0,12 s, soit 0,05 s dû au déversoir et 0,07 s dû à la colonne oscillante, dans le cas où le débit avant l'arrêt était de 20 cm³ seconde. Les résultats expérimentaux sont donc comparables à ceux que laissait prévoir la théorie.

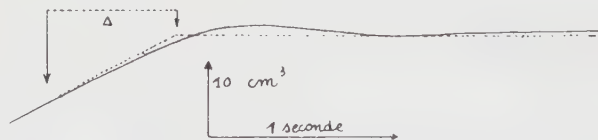


Fig. 16.

La figure 16 montre également qu'après une légère oscillation, la courbe Γ se fixe à une limite supérieure de 0,7 cm³ à la limite Γ' . Il est vraiment indispensable de tracer les courbes à une très grande échelle pour

mettre en évidence des déformations aussi faibles de Γ par rapport à Γ' .

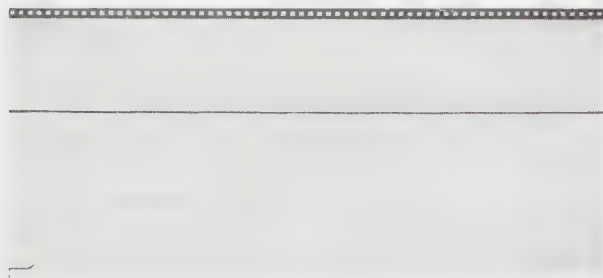


Fig. 17.

La courbe Γ de la figure 17 a été obtenue en ouvrant et en fermant alternativement l'orifice a à l'aide d'un doigt, toutes les 5 secondes. L'absence presque totale d'inertie apparente de l'appareil se manifeste par le fait que la courbe est très peu arrondie, aussi bien à l'origine, pour un débit de $15 \text{ cm}^3/\text{s}$, qu'aux extrémités de chacun des paliers. Dans ces conditions, on peut espérer que toute variation, même brusque, d'une vitesse d'absorption sera fidèlement reproduite par la courbe Γ .

2° Débits supérieurs à $20 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Ayant été amenés pour l'étude de l'oxydation des solutions de dithionite de sodium, à mesurer des vitesses d'absorption très supérieures à $20 \text{ cm}^3/\text{s}$, nous avons alors étudié comment se comportait dans de telles conditions l'appareil déjà construit et nous avons constaté qu'il permettait d'explorer efficacement un domaine de vitesses d'absorption beaucoup plus vaste que celui primitivement envisagé.

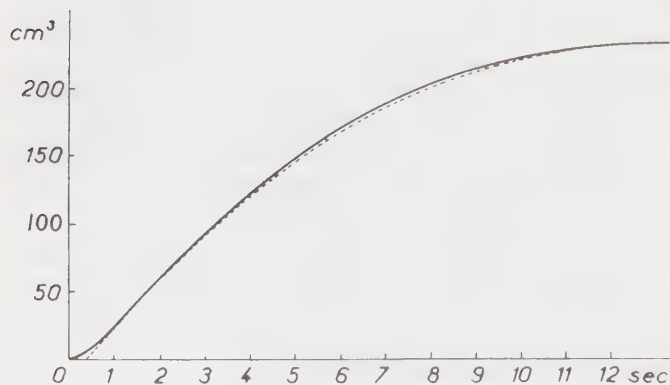


Fig. 18.

L'allure générale des courbes ci-dessous est celle que l'on rencontre le plus souvent dans l'étude des vitesses de réaction.

Les deux courbes ont été disposées sur la figure 18 de telle sorte que Γ' soit constamment à droite de Γ . La vitesse initiale est de $40 \text{ cm}^3/\text{s}$. Comme l'étude théorique le laissait prévoir, le décalage Δ augmente légèrement avec le débit; l'état de régime étant atteint au bout de 1,5 seconde, Δ est alors maximum et c'est au point correspondant que nous avons fait coïncider les deux courbes. Puis, le débit allant en diminuant, Δ diminue, autrement dit la courbe Γ monte plus vite que Γ' ; d'où la position relative des deux courbes.

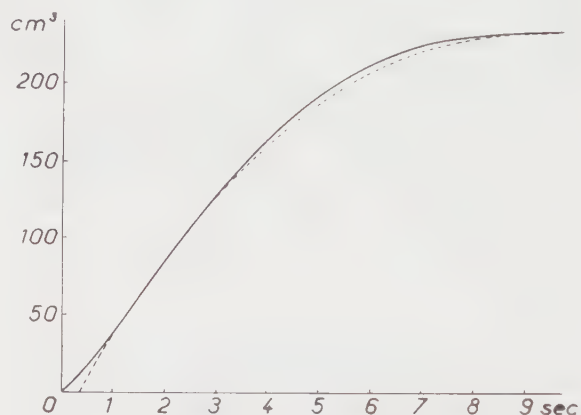


Fig. 19.

La diminution de Δ ainsi mise en évidence, entre les temps $t = 2$ et $t = 7$, n'excède d'ailleurs pas 0,2 seconde. La différence entre les 2 courbes est plus appréciable à l'origine. On se trouve alors dans le

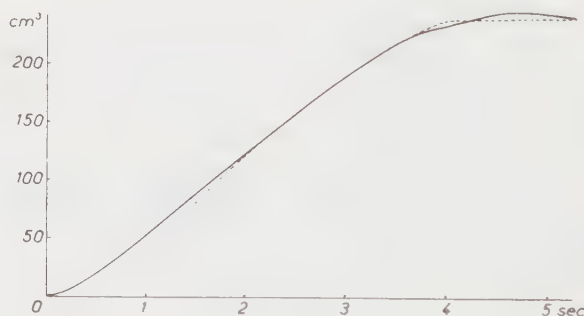


Fig. 20.

cas représenté sur la figure 13 _a, correspondant à l'emploi d'un capillaire de diamètre trop faible pour le débit considéré. Il est possible, d'autre part, que le décalage δ_0 à l'origine dû à l'inertie de la colonne oscillante diminue quand le débit augmente, autrement dit que le niveau A commence à monter avec une vitesse appréciable au bout d'un temps d'autant plus court que le débit est plus grand, la vitesse

d'ascension n'atteignant pas immédiatement, dans ce cas, sa valeur de régime. D'où l'allure du début de Γ

On peut faire exactement les mêmes remarques sur les courbes de la figure 19, mais la vitesse initiale étant de $55 \text{ cm}^3/\text{s}$, la différence à l'origine entre Γ et Γ' est plus importante et la diminution de Δ entre les temps $t = 2$ et $t = 7$ atteint 0,3 seconde.

La figure 20 correspond à un débit initial de $90 \text{ cm}^3/\text{s}$ et la différence entre les deux courbes à l'origine apparaît d'autant plus nettement que l'échelle des temps a été choisie très grande. On remarque par contre que Γ suit assez fidèlement la variation très rapide de vitesse de la fin de la courbe Γ' .

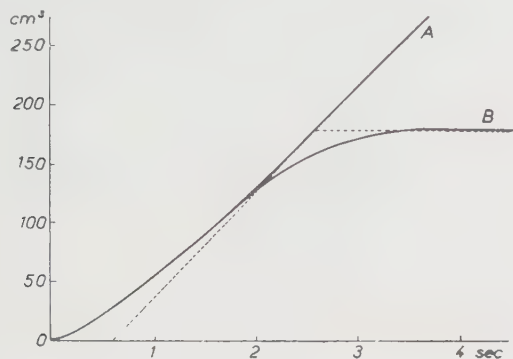


Fig. 21.

Nous avons groupé sur la figure 21 les courbes Γ et Γ' correspondant à deux expériences distinctes A et B. La courbe Γ'_A est approximativement une droite représentant une absorption de vitesse constante $90 \text{ cm}^3/\text{s}$. La courbe Γ_A présente à l'origine la même différence par rapport à Γ'_A que celle que nous avons constatée sur la figure 20, puis elle reste confondue avec Γ'_A dans les limites de la figure. La courbe Γ'_B est confondue pendant les deux premières secondes avec Γ'_A , puis elle se prolonge par une parallèle à l'axe des temps représentant un débit nul.

La courbe Γ_B vient sensiblement se raccorder à cette parallèle, mais après une partie largement arrondie pendant laquelle les courbes Γ_B et Γ'_B sont nettement distinctes.

On peut déduire de l'ensemble de ces résultats que la courbe Γ représente assez correctement tout phénomène d'absorption dont la courbe Γ' tend régulièrement vers une limite située à l'intérieur de la figure (volume total absorbé inférieur à 260 cm^3), lorsque la vitesse maximum d'absorption n'excède pas $50 \text{ cm}^3/\text{s}$. Toutefois, pour les débits supérieurs à $20 \text{ cm}^3/\text{s}$, il est nécessaire de déterminer par extrapolation le début de la courbe pendant la première seconde.

Lorsque le débit initial est nettement plus grand, de l'ordre de $90 \text{ cm}^3/\text{s}$ par exemple, Γ se raccorde

sensiblement à Γ' au bout de 2 secondes environ, à condition que la pente de Γ' varie peu. Il est alors possible d'extrapoler Γ du temps $t = 2$ jusqu'à l'origine et de déterminer ainsi le début de Γ' . Cette extrapolation est d'ailleurs facilitée par la connaissance approchée du décalage entre les origines des courbes en fonction du débit, que donnent les figures 18, 19 et 20. Pendant la troisième seconde, Γ et Γ' coïncident si le débit demeure constant (fig. 21_A); si la quantité de gaz absorbée tend assez rapidement vers une limite à l'intérieur de la figure, la concordance entre Γ et Γ' est encore relativement bonne (fig. 20); mais si le débit varie très brusquement (fig. 21_B), il devient presque impossible d'exploiter la courbe Γ . Autrement dit, si une courbe Γ présente au temps $t = 2$ une forte pente correspondant à un très grand débit, il n'est possible d'en déduire la vitesse initiale d'absorption qu'à condition que Γ demeure à peu près rectiligne pendant la troisième seconde. Par exemple, l'extrapolation à l'origine de la courbe 21_B à partir de la tangente au temps $t = 2$ fournirait un résultat grossièrement faux, tandis que l'extrapolation de la courbe 21_A donne le résultat exact. Cette remarque est très importante, car les réactions qui provoquent une absorption initiale du gaz très rapide sont généralement obtenues avec des liquides très concentrés en substance réagissante et par suite capables d'absorber une grande quantité de gaz; dans ce cas, la vitesse varie donc peu au cours de l'absorption des 300 premiers cm^3 et le début de la courbe Γ est rectiligne sur une assez grande longueur; il doit donc être possible de déterminer la vitesse initiale des réactions très rapides.

C. — Conclusions.

Avec l'appareil dont les caractéristiques ont été données dans l'étude théorique, on peut déterminer complètement avec précision la courbe $v(t)$ représentant tout phénomène d'absorption dont la vitesse ne dépasse à aucun moment $40 \text{ cm}^3/\text{s}$. Pour des phénomènes plus rapides, la précision devient moins grande, mais on peut encore mesurer assez exactement des vitesses initiales de l'ordre de $100 \text{ cm}^3/\text{s}$. Ce point est très important car la vitesse initiale est souvent l'élément le plus intéressant de l'étude cinétique d'une réaction.

On peut se demander s'il serait possible, en choisissant un autre capillaire, de réaliser un appareil qui convienne à la fois pour l'étude des phénomènes très rapides et celle des phénomènes lents. Le décalage δ_0 à l'origine ne dépendant pratiquement pas du capillaire, il faudrait que δ en régime demeure égal à δ_0 , quel que soit le débit, et pour cela, que le second membre de l'équation (G_1) reste sensiblement égal

à 85 quel que soit k , donc que le terme constant (proportionnel à $\frac{\lambda}{s^2}$) soit 3 fois plus grand et que le coefficient de k (proportionnel à $\frac{1}{s^2}$) soit aussi petit que possible. On pourrait réaliser ces conditions en multipliant s par 3 et λ par 27, le second membre de (G_1) devenant alors $0,3 k + 81$. Le coefficient d'inertie I de la colonne oscillante se trouverait multiplié par 5, mais l'amortissement des oscillations resterait sensiblement le même. La concordance des courbes Γ et Γ' serait sans doute un peu meilleure pour les très forts débits, mais l'appareil, muni d'un capillaire de 54 cm de longueur, serait plus fragile et plus encombrant.

En fait, dans toutes celles de nos expériences où la vitesse initiale d'absorption était sensiblement supérieure à $40 \text{ cm}^3/\text{s}$, la quantité totale de gaz absorbée par la réaction dépassait de beaucoup la capacité d'enregistrement de notre appareil de mesure. Pour obtenir les courbes de vitesse tout entières de telles réactions, il aurait fallu construire un second appareil dont la tubulure T et surtout le tube B auraient été beaucoup plus larges, mais un tel appareil aurait manqué de sensibilité pour la plupart de nos expériences et nous aurions dû utiliser alternativement l'un et l'autre des deux appareils, ce qui aurait beaucoup compliqué notre montage.

Remarque.

Nous avons supposé, dans l'étude théorique, que le niveau N de l'eau demeurerait constant dans le réservoir R qui sert en même temps d'enceinte thermostatique pour le tube B. L'aire de la surface libre de R étant 400 cm^2 , une absorption de 250 cm^3 de liquide par la tubulure T abaisse le niveau de l'eau de 0,6 cm. Corrélativement, la pression d'équilibre du gaz diminue de 0,6 cm dans l'enceinte à pression constante, dont le volume est 1800 cm^3 , ce qui entraîne une erreur de 1 cm^3 . Cette erreur est faible et, de plus, il serait très facile d'en tenir compte car elle se traduit finalement par une diminution de 0,4 % sur toutes les ordonnées des courbes Γ . Par contre, pour toutes les expériences de vérification de principe dans lesquelles le phénomène auxiliaire est un écoulement d'eau, il est indispensable, pour la reproductibilité de ce phénomène, que la différence de pression entre l'enceinte gazeuse et l'atmosphère soit exactement la même à la fin de chacune des expériences. Avec l'appareil de la figure 14, par exemple, une variation de 1 cm de la pression dans l'enceinte gazeuse entraîne une variation de 15 cm^3 de la quantité d'eau écoulee dans une expérience. Il est donc indispensable que le niveau N soit rigoureusement le même au début de chaque expérience,

et mieux encore qu'il demeure constant pendant toutes les expériences successives, ce qui évite toute correction. Pour maintenir le niveau N constant, nous avons utilisé un dispositif classique, modifié de la façon suivante (fig. 22).

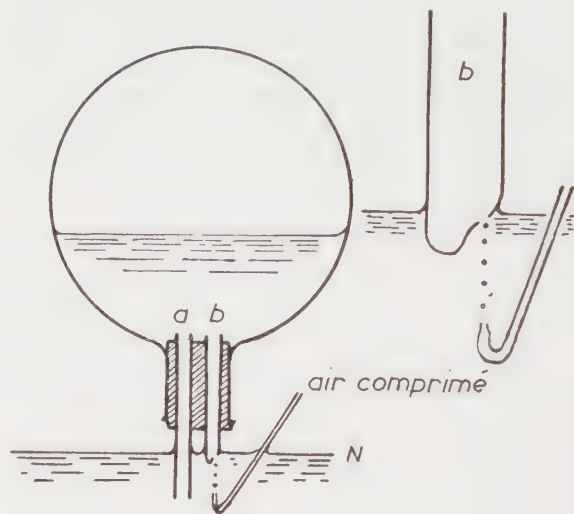


Fig. 22.

Avec l'appareil classique, lorsque le niveau N descend de façon à découvrir l'orifice inférieur du tube b , l'air ne commence à pénétrer dans celui-ci qu'au moment où la dépression dans le ballon devient suffisante pour vaincre la tension superficielle de la couche liquide, à l'entrée. L'air entre alors par saccades et le niveau N remonte très rapidement de 0,5 cm et même souvent davantage.

Nous sommes parvenus à supprimer cet inconvénient en faisant arriver de l'air comprimé dans l'eau, juste au-dessous de l'orifice de b , à raison de 5 à 10 bulles par seconde; tant que le niveau N est assez haut, les bulles d'air glissent sur b , grâce à la forme spéciale de la partie inférieure de ce tube, et viennent crever à la surface de N, mais dès que la dépression dans le ballon tend à faire entrer l'air par b , le choc des bulles d'air est suffisant pour crever la couche superficielle et amorcer l'entrée d'air. De cette façon, les niveaux extrêmes atteints par N ne diffèrent pas de plus de 0,1 cm, même lorsqu'on aspire brusquement par la tubulure T de grandes quantités d'eau. Ces variations de niveau, si faibles soient-elles, demeurent néanmoins la cause principale des légères différences constatées d'un essai à l'autre entre les poids d'eau recueillis pendant une même durée d'écoulement avec l'appareil de la figure 14. Par contre, l'emploi de ce dispositif nous a permis d'éviter toute correction dans nos expériences de mesure de vitesses d'absorption par réaction chimique.

*
* *

DESCRIPTION DE L'ENSEMBLE DE L'APPAREIL ET DU MODE OPÉRATOIRE

Nous avons représenté sur la figure 23 un schéma d'ensemble de l'appareil, sur lequel on retrouve les parties essentielles déjà décrites : le réacteur, l'appareil de mesure des vitesses d'absorption et le dispositif auxiliaire permettant la vérification du principe de cet appareil. Ces trois parties peuvent être à volonté isolées ou bien reliées entre elles par des tubes d'un diamètre suffisant pour que l'égalisation des pressions puisse être considérée comme instantanée. Nous complétons ici la description de l'appareil et des principales manipulations communes à toutes les expériences.

minés. Il peut varier sensiblement d'une expérience à l'autre et diffère notamment suivant que l'on oxyde une solution cobalteuse ou une solution de dithionite. Les opérations imposées par la nature particulière de chacune des solutions oxydées seront décrites dans les mémoires suivants.

Chaque expérience fournit une courbe que l'on doit ensuite interpréter selon les procédés classiques de la cinétique chimique. Nous exposerons, dans le dernier paragraphe de ce chapitre, la méthode que nous avons adoptée pour l'exploitation de nos résultats expérimentaux.

I. — Thermostat.

Le réacteur et la cuve à niveau constant contenant le tube B de l'appareil de mesure des vitesses d'absorption sont plongés tous les deux dans une cuve bien calorifugée contenant une centaine de litres

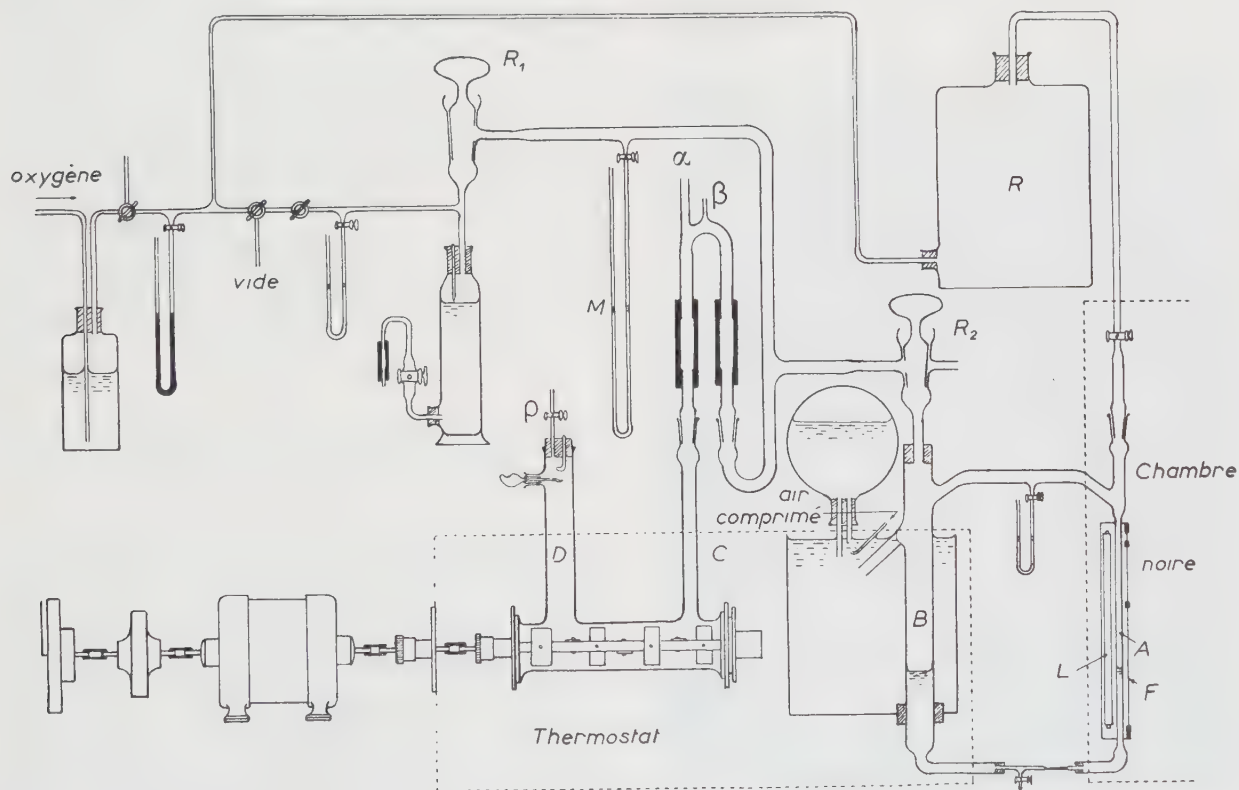


Fig. 23.

Le mode opératoire, très complexe, comporte une centaine de manipulations élémentaires, tant pour l'expérience proprement dite que pour sa préparation, la plupart d'entre elles devant être exécutées dans un ordre et suivant un rythme déter-

d'eau dont la température est maintenue constante à $\frac{1}{20}$ de degré près.

D'autre part, nous avons veillé à ce que, dans toutes les expériences, la température du laboratoire

diffère de moins de 1° de celle de la cuve thermostatique, ce qui rendait inutile le calorifugeage des tubes de jonction.

Enfin, il était essentiel, pour des questions de tension de vapeur des solutions, que la solution oxydable soit, au moment du déclenchement de la réaction, à la même température que le thermostat. Or, la tubulure D dans laquelle se trouve cette solution (fig. 1) émerge notablement de la cuve. Nous sommes parvenus, en calorifugeant convenablement D et en l'entourant d'une spirale de cuivre dans laquelle passait un courant d'air ayant préalablement traversé une spirale analogue plongée dans la cuve, à ce que la température de la solution diffère de moins de $\frac{1}{10}$ de degré de celle du thermostat.

II. — Entraînement de l'agitateur. Amortissement des vibrations.

Le moteur d'agitation entraîne, d'un côté un compteur de tours gradué jusqu'à 6 200 tours-minute, de l'autre l'arbre de l'agitateur, qui traverse la paroi du thermostat par un presse-étoupe. Bien que la

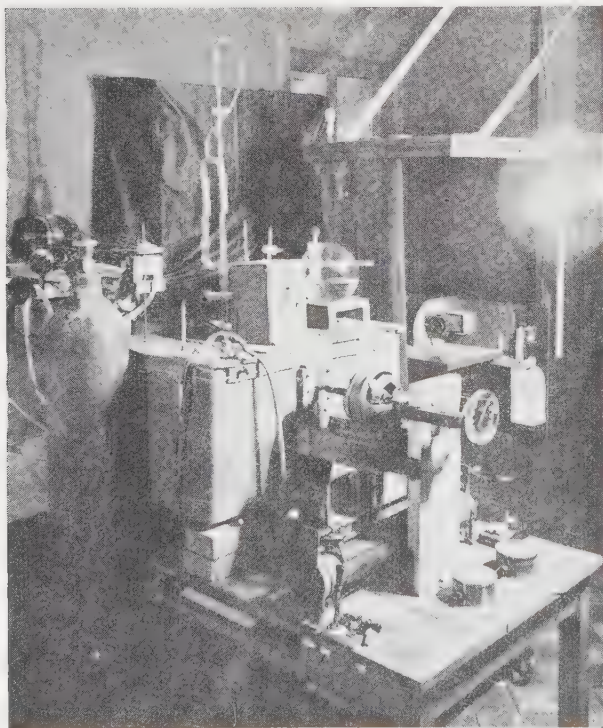


Fig. 24.

liaison entre les axes successifs ait été réalisée à l'aide de joints souples, il était indispensable, pour les grandes vitesses de rotation, que les organes de guidage demeurent parfaitement alignés, malgré

les fréquents démontages et remontages de l'appareil, ce que nous avons réalisé en fixant toutes les parties du dispositif à une robuste charpente solidaire de l'armature métallique de la paillasse du laboratoire.

D'autre part, pour éviter que les fortes vibrations créées par la rotation de l'agitateur ne se transmettent à l'appareil de mesure des vitesses d'absorption, nous avons dû, en de nombreux endroits, séparer les uns des autres, par des feuilles de caoutchouc, les supports des différents organes de l'appareil, et remplacer les tubes de verre par des tuyaux de caoutchouc.

La figure 24 est une photographie de l'appareil sur laquelle on peut voir les principaux organes que nous venons de décrire, notamment le thermostat et ses annexes.

III. — Remplissage de l'appareil avec de l'oxygène.

L'oxygène provenant d'une bouteille de gaz comprimé, d'un titre minimum de 98 %, était préalablement saturé de vapeur d'eau, par barbotage, puis alimentait un réservoir R d'une capacité de 10 litres, qui demeurait constamment isolé de l'atmosphère.

Avant chaque expérience, nous remplissions d'oxygène les tubes de jonction et le réacteur en laissant le gaz s'écouler, à partir de R mis préalablement en surpression, à travers le réacteur dans lequel l'agitateur tournait à 1 000 tours-minute. Nous avons vérifié que le gaz sortant par le robinet ρ avait exactement, après deux balayages de 2,5 litres par R_1 et deux par R_2 , la même composition que celui du réservoir R.

IV. — Enregistrement photographique des variations du niveau de l'eau dans le tube A.

La partie de l'appareil située à droite sur le schéma de la figure 23 se trouve à l'intérieur d'une vaste chambre noire qui contient également tout le dispositif d'enregistrement photographique. Le tube A et la lampe cylindrique L qui l'éclaire sont enfermés dans une boîte métallique étanche à la lumière, munie d'une fente verticale F de 1 mm de largeur. Un objectif photographique de 10,5 cm de distance focale donne une image de cette fente sur une plaque 6 cm $\times$ 13 cm portée par un châssis coulissant dans une glissière horizontale. Un diaphragme Δ , constitué par une fente verticale très étroite placée devant la plaque à l'emplacement de l'image de la fente F, permet d'éviter toute lumière parasite. On peut donc voir à chaque instant sur la plaque un trait lumineux vertical, très fin, sur lequel l'image du ménisque dans le tube A apparaît comme un petit

point noir. Un moteur-réducteur, tournant à 2 tours-minute, entraîne le châssis porte-plaque avec une vitesse horizontale constante, par l'intermédiaire d'un système de fils et de poulies. Une série de 7 poulies de diamètres différents permet de faire avancer la plaque plus ou moins vite selon la rapidité de la réaction étudiée. On peut ainsi faire varier de façon discontinue, entre 7,5 et 133 secondes, le temps mis par la partie utile de la plaque, soit 12 cm, pour défilé devant le diaphragme Δ .

La fente F, représentée sur la figure 25, est interrompue par deux repères qui délimitent une longueur de 10 cm dont l'image définit sur la plaque photographique l'échelle des dénivellations et par conséquent des volumes (fig. 15). D'autre part, un obturateur constitué par deux demi-cercles de diamètres différents, accolés comme l'indique la figure 25, est entraîné par un moteur synchrone tournant à deux tours-seconde, de sorte que le demi-cercle de grand diamètre masque la partie supérieure de la fente F pendant $\frac{1}{4}$ de seconde et la découvre ensuite pendant

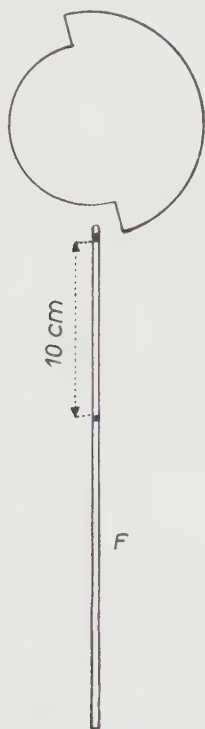


Fig. 25.

un temps égal. On obtient ainsi, sur la plaque photographique, des intervalles successifs noirs et blancs valant chacun $\frac{1}{4}$ de seconde, qui constituent l'échelle des temps (fig. 15).

La plus grande dénivellation mesurable dans le tube A est de 24,5 cm, correspondant à une absorp-

tion de 260 cm³ de gaz, mais dans de nombreuses expériences, le volume de gaz absorbé était notablement moindre.

Pour obtenir une précision suffisante dans tous les cas, nous avons utilisé un système permettant de fixer le dispositif d'enregistrement photographique, sur une armature rigide, à volonté dans trois positions différentes, bien déterminées, pour lesquelles les dénivellations maximum pouvant être photographiées, limitées par la hauteur utile de la plaque, soit 5,5 cm, correspondaient à des volumes de gaz absorbés respectivement de 260 cm³, 200 cm³ et 120 cm³.

Il est important de remarquer que l'échelle des volumes et celle des temps, sur les plaques photographiques, ne peuvent varier que de façon discontinue, ce qui permet la comparaison immédiate des courbes obtenues dans deux expériences différentes, faites avec les mêmes échelles, par simple superposition des plaques correspondantes.

V. — Introduction d'un catalyseur en cours de réaction.

Nous avons représenté sur la figure 26 le dispositif spécial permettant, en cours de réaction, d'intro-



Fig. 26.

duire dans le réacteur, par la tubulure C, quelques cm^3 d'un liquide contenant un catalyseur.

Une pipette constituée d'un réservoir de 5 cm^3 séparé, par un robinet r , d'un long tube d'écoulement de 4 mm de diamètre, est introduite à l'intérieur de la tubulure C, à travers le bouchon de caoutchouc fermant l'orifice α du tube de jonction. D'autre part, un tuyau de caoutchouc t , fixé à demeure sur l'orifice β , est fermé par une pince p . On remplit d'abord le réservoir de la pipette avec la quantité voulue de catalyseur, à l'aide d'une pipette graduée spéciale à pointe très fine, puis on ferme l'extrémité supérieure du réservoir avec le tuyau t et on ouvre la pince p . On remplit ensuite d'oxygène le réacteur et les tubes de jonction comme dans une expérience normale. Il suffit d'ouvrir le robinet r en cours de réaction pour que le catalyseur s'écoule dans le réacteur en une ou deux secondes et se répartisse aussitôt dans toute la masse liquide.

VI. — Exploitation des résultats expérimentaux.

A. — Utilisation des plaques photographiques.

Chaque expérience fournit, sur une plaque photographique, une courbe représentant les volumes d'oxygène absorbés en fonction du temps. Nous avons utilisé ces plaques dans deux buts nettement différents.

1° Reproductibilité des résultats.

De nombreuses séries d'expériences ont été faites pour étudier la reproductibilité des résultats obtenus. A l'intérieur d'une même série, la solution oxydable, la pression de l'oxygène et la température restaient les mêmes; seuls pouvaient varier, d'une expérience à l'autre, l'état des parois du réacteur et la vitesse de rotation de l'agitateur. L'échelle des volumes et celle des temps étant les mêmes pour toutes les expériences, nous pouvions vérifier très simplement la reproductibilité des résultats d'une expérience à l'autre en regardant par transparence les deux plaques correspondantes superposées. Cette épreuve est particulièrement sévère, parce qu'elle porte sur les courbes tout entières et qu'une différence de 1 % entre les ordonnées de deux points de même abscisse apparaît déjà très nettement.

2° Interprétation des courbes.

Il s'agit ici des courbes fournies par les expériences réalisées dans les meilleures conditions et pour lesquelles il était légitime d'admettre que la phase liquide était constamment demeurée saturée d'oxygène. Puisqu'on pouvait considérer la réaction entre

la substance oxydable et l'oxygène comme homogène en phase liquide, nous avons donc cherché à interpréter les courbes correspondantes en employant les méthodes classiques d'étude cinétique des réactions homogènes. Toutes les courbes utilisées dans un tel but ont été reproduites, agrandies deux ou trois fois à l'aide d'un agrandisseur photographique, sur du papier millimétrique; ce sont ces agrandissements que nous avons dépouillés par la suite.

B. — Dépouillement des courbes expérimentales

La méthode élaborée par LETORT ⁽¹⁴⁾ pour la détermination des deux ordres d'une réaction chimique nous a paru convenir particulièrement bien dans notre cas.

La concentration en oxygène étant considérée comme constante, la vitesse de réaction peut être mise sous la forme $v = Kc^n$ lorsque la réaction admet un ordre n en fonction du temps par rapport à la substance oxydable S dont la concentration est c . Ayant déterminé expérimentalement la courbe représentant les variations de c en fonction du temps, LETORT construit par points la courbe transformée $\log_{10} v = f(\log_{10} c)$ pour les valeurs de c allant de la concentration initiale c_0 jusqu'à une valeur aussi faible que possible. Si la réaction admet un ordre, cette courbe est la droite $\log_{10} v = n \log_{10} c + \log_{10} K$ dont le coefficient angulaire est précisément l'ordre cherché. Cette méthode est plus rigoureuse que celles procédant par intégration; de plus, elle présente les deux avantages très appréciables suivants:

1° Toute anomalie éventuelle dans le cours de la réaction se remarque beaucoup mieux sur la courbe transformée que sur la courbe expérimentale.

2° La détermination, par extrapolation, de la vitesse initiale v_0 est beaucoup plus précise avec la courbe transformée, surtout lorsque celle-ci est une droite.

Pour déterminer l'ordre n_0 en fonction des vitesses initiales, il suffit de construire par points la courbe $\log_{10} v_0 = \varphi(\log_{10} c_0)$ à l'aide des vitesses initiales v_0 correspondant aux concentrations initiales c_0 de différentes expériences faites à la même température et sous une même pression d'oxygène. Si l'ordre n_0 existe, cette courbe est la droite $\log_{10} v_0 = n_0 \log_{10} c_0 + \text{cte}$ dont le coefficient angulaire est l'ordre n_0 cherché. Cet ordre est très intéressant à connaître car il doit permettre plus directement que n , d'atteindre le mécanisme de la réaction; les valeurs v_0 et c_0 correspondent en effet au milieu réactionnel le moins complexe et le mieux connu, puisqu'il ne contient pas de produits de la réaction. Malheureusement, il n'est possible d'envisager la détermination de n_0 que si la concentration de la phase liquide en oxygène

est la même dans toutes les expériences considérées, c'est-à-dire si la solubilité de l'oxygène est la même dans tous les milieux. Or, nous avons déjà signalé que nous ne pouvions pas mesurer la solubilité de l'oxygène dans nos différentes solutions oxydables. Il est certain que cette impossibilité diminue la portée de nos essais d'interprétation, bien qu'il soit vraisemblable, dans de nombreux cas, que la solubilité de l'oxygène demeure sensiblement la même pour toutes les expériences d'une même série.

Quoi qu'il en soit, même si les ordres n et n_0 que nous avons pu déterminer dans certains cas ne correspondent pas au mécanisme intime de la réaction, il était néanmoins intéressant de les connaître, car ils permettent d'exposer nos résultats expérimentaux de façon plus cohérente.

C. — Construction des courbes $\log_{10} v = f(\log_{10} c)$.

La quantité de substance oxydable réagissant en un temps donné avec l'oxygène est évidemment proportionnelle à la quantité d'oxygène absorbée par la solution dans le même temps. Il doit donc être possible, connaissant la composition initiale de la solution et la quantité d'oxygène déjà absorbée d'en déduire la concentration c de la solution en substance oxydable en un point quelconque de la courbe d'absorption. En fait, cette déduction com-

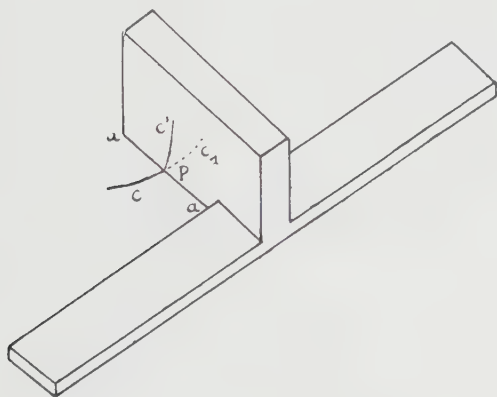


Fig. 27.

porte toujours une part d'interprétation du mécanisme de la réaction, ainsi que nous le verrons dans les cas particuliers étudiés plus loin. Quant à la vitesse de réaction v , qui est égale à chaque instant à la vitesse d'absorption (ou tout au moins proportionnelle, selon son mode de définition), sa détermination se ramène toujours à la mesure du coefficient angulaire de la tangente à la courbe d'absorption au point considéré. C'est cette mesure qui

constitue le point le plus délicat de la construction des courbes transformées. On peut tracer simplement à vue les tangentes à la courbe d'absorption; cependant, nous avons obtenu des résultats plus précis en utilisant un appareil analogue au tangentimètre de LATSHAW⁽¹⁵⁾, mais d'un emploi plus pratique, représenté sur la figure 27. Cet appareil est constitué par une règle plate en acier inoxydable à laquelle est fixé un bloc du même alliage ayant deux faces planes, polies miroir, perpendiculaires aux arêtes de la règle.

Pour déterminer le coefficient angulaire de la tangente en un point P de la courbe CC_1 , on place l'appareil de façon à ce que l'arête aa de l'un des miroirs passe par P. On voit alors simultanément la portion de courbe C et son image C' dans le miroir, qui se coupent généralement en P comme sur la figure 27. Si l'on oriente l'appareil de telle sorte que C et C' se raccordent en P, aa est alors normale en ce point à C et la direction de la tangente correspondante est donnée par les arêtes de la règle plate. L'agrandissement de la courbe d'absorption ayant été tracé sur du papier millimétrique, on obtient aussitôt le coefficient angulaire de la tangente. On le mesure une seconde fois en se servant de la portion de courbe C_1 et de l'autre miroir et l'on prend la moyenne des deux résultats obtenus. Si P est à l'origine de la courbe, on ne peut faire qu'une seule détermination, mais elle est cependant beaucoup plus précise que celle que l'on obtiendrait en essayant de tracer directement la tangente.

Les valeurs d'un même coefficient angulaire mesuré par deux expérimentateurs habitués à utiliser cet appareil, diffèrent généralement entre elles de moins de 1 % en valeur relative.

D. — Exemple d'application de notre mode opératoire.

Nous avons appliqué la méthode d'exploitation des résultats expérimentaux que nous venons de décrire à la courbe de la figure 15, représentant un phénomène d'écoulement d'eau réalisé avec l'appareil de la figure 14. Le théorème de Torricelli s'applique à ce phénomène, c'est-à-dire que le débit de l'eau en a est proportionnel à la racine carrée de la pression qui commande l'écoulement, tant que la section de la veine liquide à la sortie de a demeure constante. La section du réservoir Q étant constante, le débit en a est donc à chaque instant proportionnel à la racine carrée de la quantité d'eau qui reste à cculer avant que l'état d'équilibre ne soit atteint. La courbe de la figure 15 doit par conséquent être analogue à celle d'une réaction chimique d'ordre $\frac{1}{2}$ par rapport à un constituant dont on aurait porté l'opposé de la concentration en ordonnées.

Nous avons transformé cette courbe en portant en abscisses les logarithmes des quantités q d'eau restant à couler jusqu'à l'état d'équilibre, en ordonnées les logarithmes des débits d que nous avons calculés à partir des coefficients angulaires des tangentes à la courbe de la figure 15, mesurés à l'aide de notre tangenti-mètre. Nous avons ainsi déterminé 11 points de la courbe transformée, qui sont reportés sur la figure 28. Le numéro inscrit près de chaque point indique la quantité d'eau restant à couler

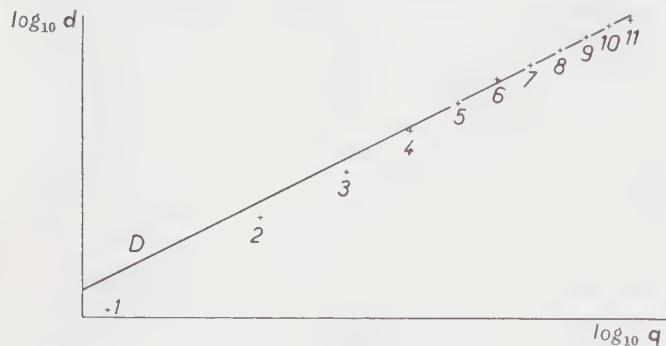


Fig. 28.

jusqu'à l'équilibre, en prenant comme unité le $\frac{1}{11}$ de la quantité totale. La droite D qui passe tout près des points 4 à 10 a exactement le coefficient angulaire $\frac{1}{2}$. Le point 11 est situé un peu au-dessous de D à cause de l'inertie au départ du phénomène d'écoulement étudié. Les points 3, 2 et 1 se trouvent nettement au-dessous de D parce que la section de la veine liquide en α diminue à partir du point 4 jusqu'à ce que l'eau ne tombe plus que goutte à goutte. Le théorème de Torricelli se trouve ainsi parfaitement vérifié pour toute la partie régulière du phénomène d'écoulement.

Cette vérification constitue une preuve excellente de la valeur de notre mode opératoire comportant les opérations successives suivantes: mesure des vitesses d'absorption sous pression constante, enregistrement et agrandissement photographique, dépouillement des courbes à l'aide du tangenti-mètre.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. K. LEWIS et W. WHITMAN. — *J. Ind. Eng. Chem.*, 1924, **16**, 1215-1220.
- (2) H. S. DAVIS et G. CRANDALL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3757-3785.
- (3) S. HATTA. — *Techn. Rep. Tôhoku. Imp. Univ.*, 1932, **10**, 613-629.
- (4) D. W. VAN KREVELEN et P. J. HOFTIJZER. — *Rec Trav. Chim.*, Pays-Bas 1947, **66**, 49-66; 1948, **67**, 563-586.
- (5) M. E. POZIN. — *Shu. Priklad. Khim. S.S.S.R.*, 1946, **19**, p. 1201-1212; 1319-1324; 1947, **20**, 963-975; 1948, **21**, 802-806.
- (6) W. M. RAMM. — *Absorptionsprozesse in der Chemischen Technik*, Berlin 1953.
- (7) M. K. KISCHINEWSKIJ et A. V. PAMFILOV. — *Shu. Priklad. Khim. S.S.S.R.*, 1949, **22**, 1173-1190.
M. K. KISCHINEWSKIJ. — *Shu. Priklad. Khim. S.S.S.R.*, 1951, **24**, 542-545; 1954, **27**, 450-454.
- (8) P. V. DANCKWERTS. — *J. Ind. Eng. Chem.*, 1951, **43**, 1460-1467.
- (9) S. MITSUKURI. — *Sc. Rep. Tôhoku. Imp. Univ.* 1929, **48**, 245-297.
- (10) S. MIYAMOTO et A. NAKATA. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1931, **6**, 9-22.
S. MIYAMOTO. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1932, **7**, p. 8-17; 388-398.
- (11) E. C. FULLER et R. H. CRIST. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1644-1650.
- (12) M. CHATELET et R. JOUAN. — *C. R. Ac. Sc.*, 1939, **209**, 348-350.
- (13) R. JOUAN. — *C.R.Ac. Sc.*, 1941, **2'2** 902-904.
- (14) M. LETORT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **8**, 3-8.
- (15) M. LATSHAW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 793

DEUXIÈME PARTIE

Oxydation des solutions ammoniacales de chlorure cobalteux.

Introduction.

Dans une première série d'essais, nous avons oxydé une solution ammoniacale de chlorure cobalteux, de composition bien déterminée, toujours à la même température et sous la même pression d'oxygène, en faisant varier d'une expérience à l'autre uniquement la vitesse de rotation ω de l'agitateur. Les courbes obtenues pour une valeur donnée de ω étaient assez bien reproductibles, mais la vitesse initiale d'absorption augmentait avec ω jusqu'à 5 000 tours-minute, sans paraître tendre vers une limite. Des séries analogues faites avec des solutions cobalteuses de compositions différentes n'ont pas donné de meilleurs résultats. Comme nous ne savions pas à laquelle des deux causes possibles d'hétérogénéité de la réaction attribuer notre insuccès, nous avons décidé d'effectuer une nouvelle série d'expériences en changeant la nature de la solution oxydable.

Pour les raisons que nous avons déjà exposées, nous avons choisi, pour ces nouveaux essais, des solutions alcalines de dithionite de sodium très concentrées. Les quantités totales d'oxygène absorbées étant nettement supérieures à celles prévues pour les solutions cobalteuses, notre appareil ne nous permettait d'enregistrer que le début des courbes d'absorption. Cependant, malgré des vitesses initiales d'absorption considérables, dépassant 60 cm³/s, alors que les plus grandes vitesses atteintes avec les solutions cobalteuses étaient de l'ordre de 20 cm³/s, nous avons eu la surprise d'obtenir des débuts de courbes bien reproductibles et pratiquement indépendants de la vitesse d'agitation à partir de 2 500 tours-minute.

Encouragés par ce résultat, nous avons repris les

expériences de notre première série d'essais avec les solutions cobalteuses. A l'intérieur d'une série nouvelle, les courbes étaient encore assez bien reproductibles pour une même agitation et les vitesses initiales d'absorption augmentaient toujours avec ω . Cependant, la comparaison de ces courbes avec les premières faisait aussitôt ressortir un fait très important : pour deux expériences faites exactement dans les mêmes conditions, l'absorption était beaucoup plus rapide dans la série nouvelle que dans l'ancienne. Or, seul l'état de la paroi du réacteur pouvait avoir changé. Il y avait donc là une cause certaine de l'irrégularité et peut-être, même, la raison de la variation des vitesses initiales d'absorption avec ω . Pour essayer d'éclaircir ce point, nous avons modifié systématiquement l'état de la paroi, en la recouvrant de substances chimiques inertes, ou bien en la soumettant, avant chaque expérience, à des traitements chimiques variés. Nous avons pu vérifier ainsi que l'état de la paroi avait une importance considérable ; nous sommes même parvenus, pour deux expériences consécutives faites avec la même solution oxydable, à faire varier du simple au double la vitesse initiale d'absorption. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à trouver un traitement qui remette la paroi exactement dans le même état au début de chaque expérience, et nos résultats sont demeurés irréguliers. Seules, les quantités totales d'oxygène absorbées restaient exactement les mêmes, pour une solution de composition donnée, quels que soient l'état de la paroi et l'intensité de l'agitation.

Devant ce nouvel insuccès, nous avons cherché à voir si les courbes obtenues avec des solutions de dithionite de sodium assez étendues pour que la quantité totale d'oxygène absorbée puisse être

mesurée avec notre appareil étaient reproductibles et indépendantes de l'agitation, comme les débuts de courbes enregistrés avec les solutions plus concentrées. Dès nos premiers essais, une difficulté nouvelle s'est alors présentée : les quantités totales d'oxygène absorbées par une solution de composition donnée variaient considérablement d'une expérience à l'autre. Nous avons rapidement trouvé que cette irrégularité était due au manque d'homogénéité du dithionite anhydre que nous utilisions alors et surtout à l'instabilité de ses solutions aqueuses, dont notre mode opératoire ne tenait pas assez compte. Ce n'est qu'après avoir effectué une étude systématique complète de la stabilité des solutions de dithionite à l'abri de l'oxygène, que nous avons pu perfectionner suffisamment notre technique pour que la capacité d'absorption de ces solutions devienne parfaitement reproductible. Nous avons alors entrepris, avec les solutions de dithionite, une série d'essais analogues à ceux déjà faits avec les solutions cobalteuses. Les résultats favorables que nous avons enregistrés lors de nos premiers essais avec les solutions concentrées ne se sont malheureusement pas trouvés confirmés et nous avons constaté, comme pour les solutions cobalteuses, l'influence considérable de l'état de la paroi du réacteur. Nous avons rencontré les mêmes difficultés pour discipliner cette action, mais nous y sommes cependant parvenus dans plusieurs cas; nous avons pu, en particulier, réaliser une série parfaitement cohérente de 26 expériences consécutives; cette série privilégiée s'est brusquement trouvée interrompue, sans raison apparente, par une courbe aberrante, et des irrégularités sensibles dans les vitesses d'absorption sont de nouveau apparues.

Nous nous étions surtout intéressés, jusque là, à la reproductibilité des résultats et à leur variation en fonction de la vitesse d'agitation. Dans ce but, nous n'avions étudié l'oxydation que d'un très petit nombre de solutions de compositions différentes, sauf toutefois dans la série privilégiée déjà citée, et nos résultats ne présentaient qu'un intérêt limité du point de vue chimique. Cependant, ces expériences préliminaires nous avaient permis de mettre au point notre technique opératoire, et de préciser les conditions les plus favorables à l'obtention de courbes reproductibles et indépendantes de l'agitation. Elles avaient en particulier attiré notre attention sur le fait qu'il y avait intérêt, pour réaliser des séries d'essais exploitables chimiquement, à effectuer sans interruption, tant que les résultats demeuraient cohérents, les expériences correspondant à de nombreuses solutions de compositions différentes, sans s'attarder à vérifier la reproductibilité de la courbe obtenue avec chacune d'elles, mais en se bornant à faire périodiquement un contrôle de cette nature. En procédant à des essais de reproductibilité pour

toutes les solutions, on allonge en effet considérablement les séries, qui risquent ainsi de se trouver interrompues, comme l'a été la série privilégiée citée plus haut, avant que l'on ait pu opérer avec un nombre suffisant de solutions. Nous avons appliqué ces principes en réalisant de nombreuses séries de nouvelles expériences, d'abord avec les solutions de dithionite de sodium, ensuite avec les solutions cobalteuses, et nous avons dépouillé les courbes obtenues en employant la méthode décrite dans la première partie de l'exposé.

Nous avons construit, au total, plus de 300 courbes. Les résultats obtenus font ressortir avant tout la complexité des phénomènes étudiés, cause certaine des contradictions existant entre les quelques renseignements que l'on peut trouver dans la littérature sur ce sujet. Nous avons réussi à éclaircir plusieurs points importants, mais nous sommes encore très loin de pouvoir répondre à toutes les questions qui se posent; il nous aurait fallu, pour cela, construire un nombre beaucoup plus considérable de courbes. Malheureusement, si chaque expérience proprement dite est très courte, la préparation en est extrêmement longue. Aussi avons nous dû laisser de côté, bien souvent, des essais qui nous paraissaient intéressants, mais qui auraient allongé les séries et augmenté ainsi les risques de modification fortuite de l'état de la paroi au cours de chacune d'elles.

Nous ne suivrons pas l'ordre chronologique pour l'exposé détaillé qui suit. Nous parlerons d'abord, dans cette deuxième partie, de l'oxydation des solutions cobalteuses, puis, dans la troisième partie, de l'oxydation des solutions de dithionite.

I. — Terme initial et terme final de la réaction.

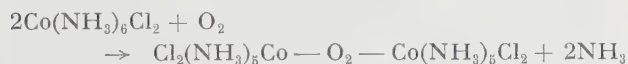
L'oxydation, par l'oxygène moléculaire, des solutions aqueuses de chlorure cobalteux, chlorure d'ammonium et ammoniac est l'une des réactions de base de la préparation des complexes du cobalt trivalent, qui conduit, en particulier, au chlorure de cobalt III hexammine et au chlorure de cobalt III chloropentammine. Aussi a-t-elle été très anciennement étudiée, notamment par FRÉMY ⁽¹⁶⁾ et VORTMANN ⁽¹⁷⁾, qui ont montré, d'une façon plus générale, que les complexes cobaltiques ne se formaient pas directement à partir des sels cobalteux, mais que les produits primaires de l'oxydation étaient des composés peroxydés auxquels ils donnèrent le nom d'« oxycobaltiates ». WERNER ⁽¹⁸⁾ détermina, plus tard, la formule de constitution de ces produits, et les fit entrer dans le cadre de sa classification systématique. En présence d'un apport suffisamment rapide d'oxygène, ce qui est évidemment notre cas, la première phase de la réaction d'oxydation est

beaucoup plus rapide que la seconde et peut ainsi être réalisée séparément. Nous admettrons donc avec WERNER que le produit final de la réaction dont nous voulons étudier la cinétique est le chlorure de dicobalt III, μ peroxy décammine



c'est ce produit que l'on peut isoler à partir d'une solution fraîchement oxydée, mais il n'est évidemment pas possible d'affirmer que ce soit le composé existant réellement en solution. C'est toutefois très probable, car nous verrons que la formule ci-dessus s'accorde parfaitement avec nos résultats expérimentaux.

Il paraît malheureusement beaucoup plus difficile de déterminer la nature du terme initial de la réaction, qu'il serait pourtant très intéressant de connaître pour l'interprétation des résultats de l'étude cinétique. De nombreux sels de cobaltoamines ont été signalés, mais on ignore lequel existe réellement en solution, ou même s'il en existe plusieurs en équilibre entre eux. C'est le chlorure de cobaltohexamine que l'on peut isoler à partir des solutions fortement ammoniacales de chlorure cobalteux. Aussi a-t-on admis pendant longtemps que c'était ce même sel qui existait effectivement en solution, et WERNER formulait ainsi la réaction d'oxydation :



Cette hypothèse n'est en aucune façon nécessaire et s'accorde d'ailleurs mal avec les résultats que nous exposerons plus loin. En fait, on ne trouve dans la littérature que deux tentatives de détermination directe de la formule du composé existant réellement en solution : la première de LAMB et LARSON, la seconde de CHÂTELET.

LAMB et LARSON (¹⁹) ont admis qu'il y avait fixation directe de n molécules d'ammoniac sur chaque atome de cobalt, suivant la réaction :



L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre permet de déterminer n si l'on connaît les concentrations des corps figurant dans les deux membres. Les auteurs ont déterminé la concentration en Co^{++} par application de la formule de NERNST, en mesurant la f.e.m. d'une électrode de cobalt par rapport à une solution normale d'ions cobalteux d'une part et par rapport à la solution de cobaltoamine étudiée d'autre part. La concentration ainsi trouvée étant très faible (de l'ordre de 10^{-11}), ils ont admis que tout le cobalt dissous se trouvait pratiquement à l'état de $\text{Co}(\text{NH}_3)_n$, dont ils connaissaient par conséquent la concentration. Enfin ils ont déterminé la

concentration en ammoniac libre en mesurant la pression partielle de l'ammoniac sur la solution et en utilisant les tables de PERMAN donnant la pression partielle en ammoniac d'une solution aqueuse en fonction de sa concentration. En opérant avec des solutions 0,05 moléculaires en chlorure cobalteux et 2, 3, 4, 6 moléculaires en ammoniac, LAMB et LARSON ont trouvé $n = 6$.

CHÂTELET (²) a étudié calorimétriquement la réaction, en milieu aqueux, de l'ammoniac sur le chlorure cobalteux en présence de chlorure d'ammonium, pour des solutions contenant jusqu'à 0,058 moles de chlorure cobalteux et 6 moles d'ammoniac par litre. En opérant avec des solutions très peu concentrées en ammoniac, il a pu montrer que tout se passe comme si, préalablement à toute fixation de molécule NH_3 sur l'atome de cobalt, la réaction :



se produisait de façon totale quelles que soient les conditions opératoires, même lorsque la concentration en chlorure d'ammonium était suffisante pour éviter toute précipitation d'hydroxyde de cobalt; ce fait échappait évidemment à LAMB et LARSON, qui n'opéraient qu'avec des solutions ammoniacales concentrées.

CHÂTELET a montré, d'autre part, qu'une fois la réaction (1) terminée, il se formait successivement des ions cobaltomonoamine et cobaltotriamine, conformément aux équilibres régis par les formules d'action de masse

$$\frac{[\text{Co}^{++}][\text{NH}_3]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)^{++}]} = 0,3$$

et

$$\frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)^{++}][\text{NH}_3]^2}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{++}]} = 95$$

$[\text{NH}_3]$ étant la concentration totale $[\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{OH}]$ de l'ammoniac non engagé dans les complexes.

Les formules établies par CHÂTELET montrent que la plus grande partie du cobalt se trouve à l'état de cobaltomonoamine dans les solutions contenant par litre 0,05 mole de chlorure cobalteux et 2 moles d'ammoniac. LAMB et LARSON estiment au contraire que le cobalt se trouve entièrement à l'état de cobaltohexamine dans de telles solutions. Ces résultats paraissent difficilement conciliables. Les recherches entreprises par deux voies différentes pour déterminer la nature exacte du terme initial de la réaction d'oxydation aboutissent donc à des conclusions contradictoires. Peut-être doit-on en chercher la cause dans le fait que ces travaux ne tiennent pas compte de l'influence encore obscure, mais certainement considérable, sur les équilibres étudiés, du chlorure d'ammonium présent dans la solution. On

sait, par exemple, que la précipitation presque totale de l'hydroxyde de cobalt, qui se produit lorsque la concentration de l'ammoniac est exactement le double de celle du chlorure cobalteux, est complètement supprimée si l'on ajoute une quantité suffisante de chlorure d'ammonium à la solution. Ainsi, lorsqu'on met en présence 0,015 mole de chlorure cobalteux et 0,03 mole d'ammoniac dans 70 cm³ de solution aqueuse, 97% du cobalt total précipite; or, nous avons constaté qu'il suffit d'ajouter 0,1 mole de chlorure d'ammonium pour que tout le cobalt reste dissous. Dans le premier cas, la solution contient 0,03 mole de chlorure d'ammonium; dans le second, elle en contient 0,13, soit environ 4 fois plus. Il est généralement admis que la solubilisation complète du cobalt obtenue par cette augmentation de la concentration en chlorure d'ammonium n'est pas due essentiellement à la rétrogradation de l'équation (1), ou, ce qui revient au même, à l'abaissement du pH de la solution, mais qu'elle doit plutôt être attribuée à la formation de complexes solubles. Nous sommes donc conduits à envisager l'existence en solution d'ions complexes formés par l'action du chlorure d'ammonium sur les ions cobalteux, et cela pour une concentration en ammoniac pour laquelle CHÂTELET ne prévoit la formation d'aucun complexe. CHÂTELET⁽²¹⁾ s'est d'ailleurs attaqué ultérieurement au problème de la précipitation partielle du cobalt, mais sans parvenir à donner une explication complète du phénomène.

Dans toutes nos expériences, nous avons ajouté aux solutions oxydables suffisamment de chlorure d'ammonium pour que tout le cobalt reste dissous. Nous formions donc ainsi vraisemblablement un ou plusieurs complexes, dont la nature devait évidemment dépendre de la concentration en ammoniac de la solution, l'un d'eux étant le terme initial inconnu de la réaction d'oxydation.

II. — Réalisation des expériences.

A. — Préparation des solutions oxydables.

Dans chaque expérience, la solution oxydable était préparée par mélange d'une solution aqueuse de chlorure cobalteux A, d'une solution aqueuse d'ammoniac B et d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium D. Nous dosions le cobalt de A par dépôt électrolytique, l'ammoniac de B par acidimétrie, et le chlorure d'ammonium de D par évaporation à sec de la solution. Les trois solutions, préparées à l'aide de produits RP pour analyse, étaient parfaitement stables et pouvaient être conservées pendant la durée de longues séries d'expériences.

Le mélange de A, B et D était effectué directement, dans chaque expérience, à l'intérieur d'un double sac de caoutchouc, de la façon suivante :

L'entrée du sac était maintenue ouverte par un anneau de verre découpé dans un tube de 3 cm de diamètre. Le sac était ligaturé à l'aide d'un fil de caoutchouc sur l'anneau, dont la partie supérieure, élargie en forme de collerette, portait une anse permettant de suspendre l'ensemble à un crochet pendant les manipulations. Le volume désiré de solution A était d'abord introduit au fond du sac à l'aide d'une pipette, puis isolé de l'air par une ligature L₁. Le volume désiré de D était ensuite introduit dans le sac, au-dessus de L₁, à l'aide d'une pipette, puis la partie supérieure du sac était serrée, au-dessous de l'anneau de verre, par une ligature L₂ laissant une ouverture juste suffisante pour le passage de la pointe d'une pipette. Enfin, par cette ouverture étaient introduites la solution B et éventuellement l'eau distillée complétant le volume total du mélange, qui était dans tous les cas de 70 cm³. Le sac étant séparé de l'anneau de verre, L₂ était remplacée par une ligature étanche réalisée avec le caoutchouc K devant permettre l'ouverture du sac lors du déclenchement de la réaction. Il suffisait alors d'enlever L₁ pour obtenir la solution oxydable par mélange de A, B et D à l'abri de l'air. Nous avons vérifié, par des expériences auxiliaires dans lesquelles la solution A était remplacée par de l'eau distillée, qu'il ne se produisait aucune perte d'ammoniac, ni par l'ouverture du sac lors de l'introduction de B, ni à travers la paroi pendant les 20 minutes nécessaires aux manipulations préliminaires avant le déclenchement de chaque réaction, même avec des solutions B très concentrées, dont la tension de vapeur en ammoniac pouvait atteindre $\frac{1}{3}$ d'atmosphère à 25°.

B. — Domaines de concentrations étudiés.

1° Cobalt.

Étant limités, vers les faibles concentrations, par la sensibilité de notre appareil de mesure des vitesses d'absorption, vers les fortes concentrations, par la solubilité du chlorure cobalteux dans A, nous n'avons pu faire varier la quantité de cobalt contenue dans les 70 cm³ de solution oxydable qu'entre $\frac{1}{200}$ et $\frac{1}{50}$ d'atome.

2° Ammoniac.

Étant limités, vers les faibles concentrations, par la nécessité d'obtenir une solution capable d'absorber de l'oxygène, vers les fortes concentrations, par les perturbations apportées à la mesure des vitesses d'absorption par des tensions de vapeur d'ammoniac trop élevées dans le réacteur, nous n'avons pu faire varier la quantité d'ammoniac contenue dans les

70 cm³ de solution oxydable qu'entre $\frac{3}{200}$ et $\frac{1}{5}$ de mole.

3^o Chlorure d'ammonium.

Étant limités, vers les faibles concentrations, par la nécessité d'empêcher toute précipitation d'hydroxyde de cobalt des solutions oxydées, vers les fortes concentrations, par la solubilité du chlorure d'ammonium dans D, nous n'avons pu faire varier la quantité de chlorure d'ammonium contenue dans les 70 cm³ de solution oxydable qu'entre $\frac{8}{100}$ et $\frac{21}{100}$ de mole.

C. — Tensions de vapeur des solutions.

Au début de chaque expérience, la solution oxydable se trouvait dispersée dans le réacteur entre les instants 0 et t , et l'équilibre de saturation en eau et ammoniac s'établissait alors presque instantanément entre les deux phases. Si les pressions partielles d'eau et d'ammoniac qui en résultaient n'étaient pas exactement celles qui existaient préalablement dans le réacteur, il se produisait alors une brusque variation de pression pouvant entraîner une erreur très importante dans la mesure des volumes d'oxygène absorbés. La tension de vapeur d'ammoniac de certaines de nos solutions dépassait en effet 30 cm d'eau, et l'erreur correspondante, si l'oxygène du réacteur n'avait pas contenu initialement d'ammoniac, aurait été d'environ 40 cm³, pour un volume total d'oxygène absorbé ne dépassant pas 250 cm³. Il était indispensable, pour éviter ces erreurs, de créer l'atmosphère convenable dans le réacteur, avant le déclenchement de chaque réaction, en y introduisant la quantité juste nécessaire d'ammoniac concentrée de titre connu. Il nous fallait évidemment, pour le calcul de ces quantités, connaître les tensions de vapeur d'eau et d'ammoniac de toutes nos solutions oxydables. En fait, la tension de vapeur d'eau varie très peu avec la composition de la solution et nous avons pu sans inconvénient la considérer comme constante, mais nous avons dû faire toute une série d'expériences préliminaires pour mesurer les tensions de vapeur d'ammoniac de nombreuses solutions de compositions variées.

Dans chacune de ces expériences, nous introduisons dans le réacteur une solution oxydable de composition connue, en procédant exactement de la même manière que dans une expérience normale, mais en remplissant le réacteur avec de l'azote bien exempt d'oxygène et saturé de vapeur d'eau, et en laissant les robinets R₁ et R₂ fermés. L'agitateur tournant à 3 000 tours-minute, il s'établissait instantanément dans le réacteur, aussitôt après l'ouverture du sac

de caoutchouc, une surpression qui atteignait au bout d'une vingtaine de secondes une valeur pratiquement constante que l'on mesurait à l'aide du manomètre M (fig. 23). Nous avons constaté, à l'aide de papiers témoins au tournesol, que l'ammoniac saturait instantanément l'atmosphère du réacteur, envahissait en quelques secondes les deux tubulures verticales, mais ne diffusait pratiquement pas plus loin pendant la durée d'une expérience; il lui fallait à peu près un jour pour atteindre R₁ et R₂. Cette constatation nous a permis de connaître grossièrement le volume gazeux effectivement saturé d'ammoniac et de pouvoir calculer approximativement les tensions de vapeur des solutions à partir des dénivellations mesurées en M. Nous avons pu vérifier l'exactitude de notre mode opératoire en utilisant des solutions aqueuses d'ammoniac dont les tensions de vapeur nous étaient fournies d'autre part par une table de constantes.

Nous ne décrirons pas en détail ces expériences préliminaires. A cause de la légère incertitude subsistant sur le volume gazeux saturé d'ammoniac, la précision des mesures de tensions de vapeur n'était pas suffisante pour que nous puissions tirer de nos résultats des conclusions relatives aux équilibres existant dans les solutions cobalteuses. Cependant, ces expériences étaient uniquement destinées à nous permettre d'éviter des erreurs importantes dans la mesure des volumes d'oxygène absorbés, et ce but a été pleinement atteint. L'ensemble des résultats trouvés peut se résumer ainsi :

La tension partielle de vapeur d'ammoniac d'une solution oxydée est sensiblement la même que celle de la solution oxydable qui lui a donné naissance. Il n'y a donc aucune correction à faire pour tenir compte de la variation de tension de vapeur d'ammoniac au cours de la réaction.

Cette tension de vapeur est pratiquement indépendante de la concentration de la solution en chlorure d'ammonium.

Si les concentrations de la solution en cobalt et en ammoniac sont respectivement a et b , la tension de vapeur de l'ammoniac est la même que celle d'une solution purement ammoniacale de concentration $b - 2a$. Ce dernier résultat permet, à l'aide d'une table donnant les tensions de vapeur des solutions aqueuses d'ammoniac, de calculer la tension de vapeur d'ammoniac H d'une solution oxydable quelconque et la dénivellation h correspondante, mesurée au manomètre M; τ étant le titre d'une solution aqueuse d'ammoniac ayant pour tension de vapeur d'ammoniac H, nous pouvions donc facilement calculer le volume v d'ammoniacque de titre T qu'il fallait introduire dans le réacteur, avant le déclenchement de la réaction, pour que, une fois l'équilibre établi, le volume v d'ammoniacque ait précisément le titre τ et que la pression partielle de l'ammoniac dans le

réacteur soit H. Nous avons toujours choisi T assez grand pour que v soit de l'ordre de quelques dixièmes de cm^3 seulement; dans ces conditions, la composition de la solution oxydable ne se trouvait pas sensiblement modifiée par la présence de cette ammoniacque supplémentaire dans le réacteur.

Dans une expérience normale d'oxydation d'une solution cobalteuse, nous introduisions très rapidement le volume v calculé d'ammoniacque au fond du réacteur à l'aide d'une longue pipette graduée très fine, par la tubulure α que nous refermions aussitôt après. Nous faisions alors tourner l'agitateur et nous attendions pendant quelques secondes que l'équilibre soit établi, pour vérifier que la surpression indiquée par le manomètre M avait bien la valeur désirée. Nous annulions cette surpression en ouvrant le robinet ρ et nous procédions ensuite comme pour une expérience normale. Nous pouvions constater, à l'instant du déclenchement de la réaction, que M n'indiquait ni surpression (v trop petit) ni dépression (v trop grand); la variation brusque de pression qui se serait établie dans le réacteur si v n'avait pas été correctement calculé ne pouvait être masquée par la légère dépression due au phénomène d'absorption de l'oxygène. Ce mode opératoire nous a donné entière satisfaction dans toutes nos expériences faites avec les solutions cobalteuses.

III. — Résultats expérimentaux.

A. — Quantités totales d'oxygène absorbées.

Cette question avait été étudiée jusqu'alors par CHÂTELET ⁽²²⁾, qui avait fait quelques expériences d'orientation, et surtout par GLUUD, KELLER et NORDT ⁽²³⁾, qui cherchaient à mettre au point un moyen pratique d'extraction de l'oxygène de l'air à l'aide des solutions ammoniacales de chlorure de cobalt. Laissant de côté la question des vitesses d'absorption du gaz, ces auteurs s'étaient attachés à déterminer les conditions les plus favorables à l'absorption d'oxygène, d'une part, à la restitution de cet oxygène par un chauffage ultérieur, d'autre part. Ils avaient d'abord constaté que les solutions absorbaient au maximum un atome d'oxygène par atome de cobalt, résultat également établi par CHÂTELET. Ils avaient ensuite mesuré les quantités d'oxygène absorbées par des solutions contenant par litre $\frac{1}{2}$ mole de chlorure cobalteux et des quantités croissantes d'ammoniac, puis par des solutions contenant par litre $\frac{1}{2}$ mole de chlorure cobalteux, $\frac{9}{2}$ moles d'ammoniac et des quantités croissantes de chlorure

d'ammonium. Enfin, utilisant des solutions contenant par litre $\frac{1}{2} \text{CoCl}_2 + \frac{9}{2} \text{NH}_3 + \frac{3}{2} \text{NH}_4 \text{Cl}$, composition qu'ils considéraient comme optimum, ils avaient établi que les quantités d'oxygène absorbées étaient d'autant plus grandes que la température était plus basse.

Ces résultats, intéressants du point de vue pratique, le sont moins pour une étude théorique, et leurs auteurs n'avaient d'ailleurs pas cherché à les interpréter. En particulier, l'influence de la concentration en ammoniac, qui nous paraît être le point le plus intéressant, n'avait été étudiée que pour les solutions ne contenant pas initialement de chlorure d'ammonium; dans de telles expériences, le cobalt était toujours au moins partiellement précipité et sa concentration dans la solution demeurait de ce fait inconnue; il paraissait donc difficile d'en tirer des conclusions théoriques valables. Nous nous sommes imposé, au contraire, de n'utiliser que des solutions contenant suffisamment de chlorure d'ammonium pour que tout le cobalt demeure dissous et que l'on en connaisse par conséquent la concentration. Nous nous bornerons ici à exposer nos résultats expérimentaux et nous les discuterons à la fin de ce chapitre.

Anticipant sur les résultats du paragraphe suivant, nous attirons dès maintenant l'attention sur la forme générale de toutes les courbes d'absorption: la plus grande partie de l'oxygène est absorbée dans une première phase de la réaction qui dure en moyenne de 20 à 30 secondes; l'absorption ralentit ensuite brusquement et paraît terminée sur la courbe dont l'ordonnée demeure constante; cependant, si l'on continue à agiter normalement, on s'aperçoit que l'oxygène est encore absorbé très lentement, et que la limite d'absorption définitive n'est atteinte qu'au bout d'un temps de l'ordre de 10 minutes. Cette constatation nous a conduits à procéder de la façon suivante: dans chaque expérience, nous enregistrons d'abord normalement la première phase de la réaction, puis nous arrêtons le dispositif d'enregistrement photographique, tout en continuant à agiter; au bout de 10 minutes, nous photographiions la limite d'absorption atteinte, puis nous continuions à agiter, après avoir fermé le robinet R_2 , pour pouvoir vérifier à l'aide du manomètre M que l'absorption était bien terminée. La figure 29 est un exemple de photographie obtenue dans de telles conditions.

Les limites d'absorption dont nous parlons dans ce qui suit sont toujours les limites définitives L et non les limites intermédiaires l qui sont souvent moins bien définies. Ces limites définitives sont toujours reproductibles, pour une solution de composition donnée, à moins de 2 % près, d'une expérience à l'autre, même pour des expériences faites à des époques très différentes. Nous les avons toutes

exprimées en cm^3 d'oxygène mesuré à 0° sous 760 mm de mercure, mais il importe de faire une remarque importante sur la façon dont nous les avons calculées : pendant une expérience d'oxydation quelconque, la vapeur d'ammoniac occupe toujours le même volume, à savoir celui du réacteur et des deux tubulures verticales, sous la même pression partielle;

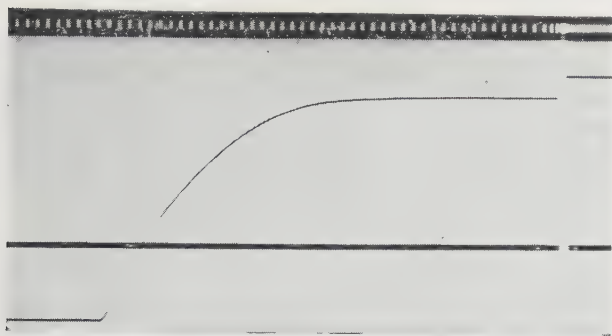


Fig. 29.

au contraire, le volume de la vapeur d'eau saturante, dont la pression partielle est p , diminue comme celui de l'oxygène, la vapeur se condensant partiellement au contact de l'eau; dans ces conditions, si la pression dans le réacteur est P , il faut donc considérer que l'oxygène absorbé, dont nous avons mesuré le volume, était sous la pression $P - p$; c'est par conséquent cette pression que nous avons prise en considération pour ramener les volumes d'oxygène absorbés à 0° sous 760 mm de mercure.

Nous avons d'abord constaté, comme CHÂTELET et GLUUD, KELLER et NORDT, que les quantités d'oxygène absorbées ne dépassaient jamais un atome d'oxygène par atome de cobalt. C'est cette quantité que nous appellerons dans ce qui suit la limite théorique d'absorption λ .

L'influence de la concentration d en chlorure d'ammonium nous a paru très faible, tout au moins dans le domaine des fortes concentrations que nous avons dû nous borner à explorer. Les limites définitives d'absorption augmentent cependant légèrement avec d . L'influence de la température est beaucoup plus grande, mais nous ne sommes pas sortis de l'intervalle $10-22^\circ$, pour éviter les trop fortes tensions de vapeur d'ammoniac. L'ensemble de nos résultats concernant l'influence des concentrations a en chlorure cobalteux et b en ammoniac est représenté par les courbes des figures 30, 31 et 32; a , b et d sont exprimés en $\frac{1}{100}$ de mole pour 70 cm^3 de solution. Chaque courbe correspond à une valeur constante de a ; b est porté en abscisses, L en ordonnées; la valeur de d est inscrite près de chaque point expérimental. Nous aurions voulu ne porter sur

chaque courbe que des points correspondant à la même valeur de d , mais notre mode de préparation des solutions nous a obligés à utiliser des valeurs de d un peu plus faibles pour les très fortes valeurs de b ; dans ce cas, pour tenir compte du fait que L augmente légèrement avec d , nous avons fait passer la courbe un peu au-dessus du point expérimental. Tous les points correspondent à des expériences faites à 22° . Pour donner une idée de l'ordre de grandeur des variations de L avec d et avec la température, nous avons groupé dans le tableau ci-dessous les caractéristiques des points P , P_1 et P_2 de la figure 30, correspondant à $a = 2$ et $b = 10$.

	Température	d	L
P	22°	16,8	192
P_1	22°	8,4	186
P_2	16°	16,8	207

Nous avons tracé, sur chacune des trois figures 30, 31 et 32, la droite EF parallèle à l'axe des abscisses et ayant pour ordonnée λ , ainsi que le segment DE dont les extrémités ont pour abscisses respectivement $2a$ et $5a$. Chaque courbe reste pratiquement confondue avec l'axe des abscisses jusqu'à $b = a$, puis s'écarte lentement de cet axe et coupe DE en un point N ayant une abscisse comprise entre $2a$ et $2,5a$. A partir de N , la courbe reste constamment au-dessous de la ligne brisée DEF dont elle s'approche d'autant plus que d est plus grand et surtout que la température est plus basse. Quelques expériences isolées faites à 10° nous ont montré que la courbe de la figure 30 est alors pratiquement confondue avec NEF , pour $d = 16,8$. On peut enfin remarquer que la courbe est d'autant plus voisine de NEF , toutes conditions égales par ailleurs, que a est plus grand. La solution finalement adoptée par GLUUD, KELLER et NORDT correspondait à $a = 3,5$, $b = 31,5$ et $d = 10,5$; elle était par conséquent beaucoup plus concentrée en cobalt et en ammoniac que nos propres solutions, et la limite d'absorption qu'elle permettait d'atteindre était pratiquement confondue avec la limite théorique.

B. — Vitesses d'absorption.

Signalons d'abord que les plus grandes vitesses mesurées au cours de nos expériences étaient de l'ordre de $20 \text{ cm}^3/\text{s}$. Les courbes fournies par notre appareil de mesure étaient par conséquent utilisables sans aucune correction préalable.

En dehors de la courte note de CHÂTELET déjà mentionnée (²²), nous n'avons trouvé dans la littérature aucun mémoire sur ce sujet. Nous nous bornerons donc à exposer ici nos résultats et nous les discuterons à la fin de ce chapitre.

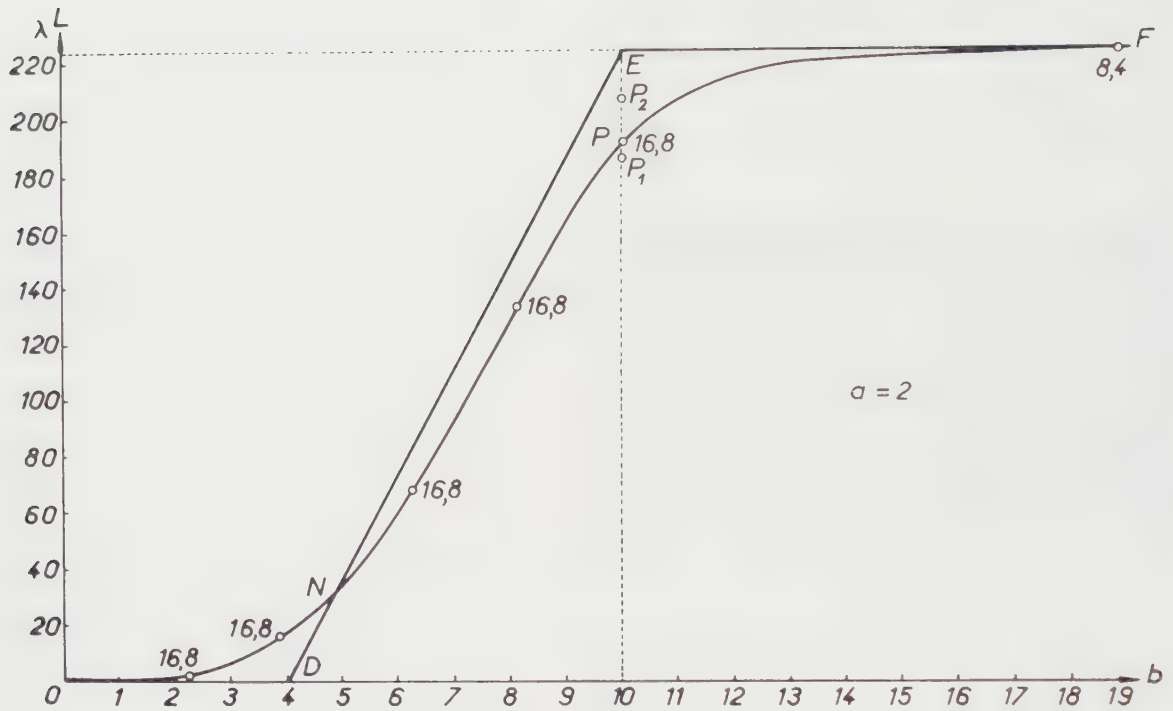


Fig. 30.

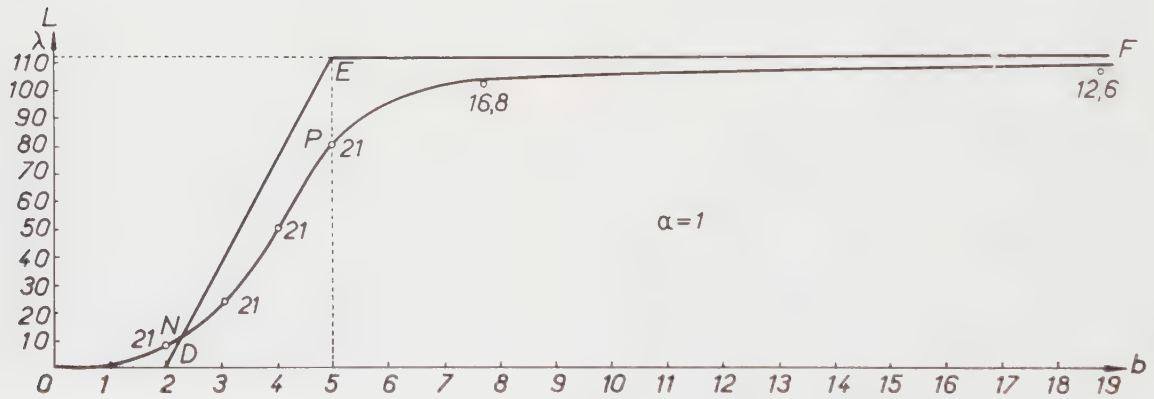


Fig. 31.

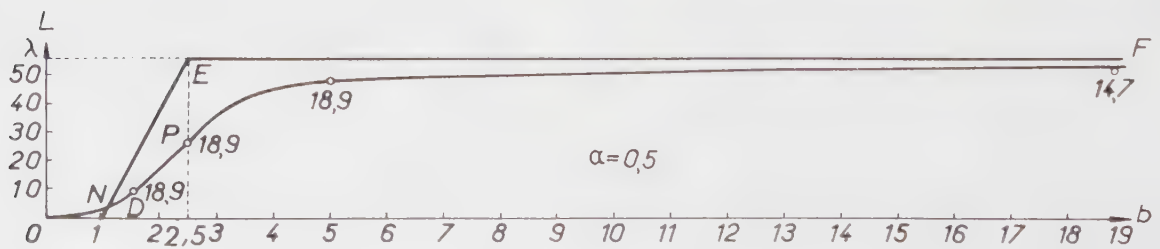


Fig. 32.

1° Reproductibilité des courbes expérimentales.

Nous avons déjà signalé que c'est dans ce domaine que nous avons rencontré les plus grandes difficultés, et que, malgré tous nos efforts, nous n'étions pas parvenus à obtenir des résultats vraiment satisfaisants.

Dans une première série d'essais, nous démontrions entièrement le réacteur après chaque expérience, puis nous lavions soigneusement toutes les surfaces entrant en contact avec la solution, d'abord à l'eau courante, puis à l'eau distillée, et enfin nous les séchions avec du papier filtre. Les courbes obtenues exactement dans les mêmes conditions expérimentales, en particulier avec une même vitesse ω de rotation de l'agitateur, étaient grossièrement reproductibles (à moins de 5 % près), mais les vitesses d'absorption allaient en croissant avec ω , jusqu'à la vitesse de 5 000 tours-minute que nous ne dépassions pas alors, sans paraître tendre vers une limite. La déformation résultant de l'accroissement d'agitation affectait d'ailleurs, non seulement la partie initiale des courbes, la plus rapide, mais les courbes tout entières jusqu'à la limite intermédiaire, et cela aussi bien pour les solutions étendues en substance oxydable que pour les solutions concentrées. Nous pouvions du moins espérer qu'en faisant toutes nos expériences avec $\omega = 5\,000$ tours-minute, nous obtiendrions des résultats comparables entre eux à 5 % près. Cependant, la deuxième série d'essais analogue à la première, que nous avons faite après quelques expériences intercalaires d'oxydation de solutions de dithionite de sodium, nous a encore donné des courbes comparables entre elles à 5 % près pour une même valeur de ω , mais des vitesses d'absorption beaucoup plus grandes que celles de la première série, presque doubles, pour des conditions expérimentales aussi identiques que possible. C'est alors que nous avons cherché à modifier systématiquement l'état des parois du réacteur pour voir s'il en résulterait des modifications systématiques des courbes d'absorption, en opérant toujours avec la même solution, à la même température, sous la même pression d'oxygène et avec la même vitesse d'agitation.

La solution entre en contact, pendant la réaction, avec la paroi de pyrex du réacteur, les joints de caoutchouc et la surface d'acier inoxydable de l'agitateur et des plaques terminales du réacteur. Nous avons d'abord cherché à recouvrir tout ou partie de ces surfaces d'une substance chimique inerte : avec de la vaseline ou de l'huile de vaseline, nous pouvions recouvrir la totalité de la surface ; avec de la paraffine, nous assurions une protection parfaite des parois de pyrex et des parois métalliques. Dans d'autres expériences, nous nous sommes efforcés, au contraire, de décaper toutes les surfaces aussi soigneusement que possible et de les soumettre

à divers lavages acides ou alcalins. Dans certains essais, enfin, nous avons simplement enlevé la solution oxydée de l'appareil, sans démonter celui-ci et sans lui faire subir aucun lavage (paroi empoisonnée). Les diverses courbes ainsi obtenues différaient beaucoup les unes des autres. La régularité approchée que nous avions pu observer à l'intérieur de chacune des deux premières séries d'expériences avait ici totalement disparu, ce qui mettait en évidence l'influence considérable de l'état des parois.

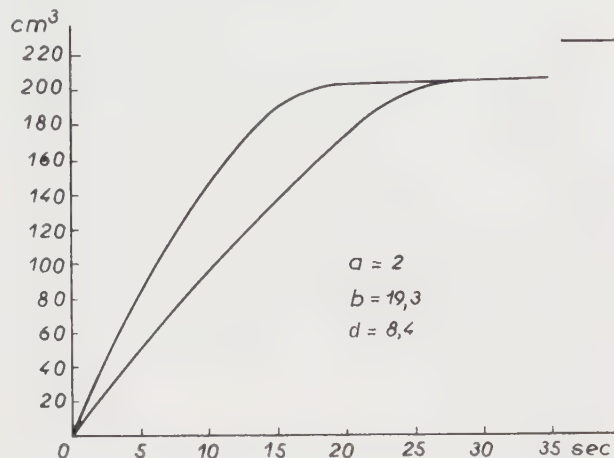


Fig. 33.

De plus, la déformation des courbes n'a pris à aucun moment un caractère systématique au cours de ces essais. Deux courbes obtenues avec des états de parois complètement différents pouvaient très bien être superposables, tandis que deux essais consécutifs faits en traitant la paroi exactement de la même manière pouvaient donner des résultats très différents. Ainsi, les deux expériences correspondant aux courbes de la figure 33 ont été faites immédiatement l'une après l'autre, le réacteur étant simplement, avant chacune d'elles, lavé à l'eau distillée puis séché à l'air comprimé : les limites intermédiaires et définitives sont bien confondues, mais les vitesses initiales sont respectivement de 11,2 et 17,6 cm³/s ; de plus, les formes des courbes diffèrent considérablement, la plus rapide ayant une courbure assez régulière, tandis que la plus lente présente une portion très aplatie.

Il est assez remarquable que les courbes soient à peu près reproductibles quand on fait sans interruption toutes les expériences d'une même série et que les parois subissent exactement le même traitement avant chacune d'elles, tandis que les résultats deviennent discordants si l'on interrompt la série en y intercalant des expériences faites avec une autre solution oxydable ou bien en modifiant, ne serait-ce qu'une fois, le mode de traitement des parois. Il

semble donc que chaque courbe dépende non seulement du traitement subi par les parois aussitôt avant l'expérience considérée, mais encore de toute l'histoire antérieure de ces parois. C'est pourquoi, dans le but d'obtenir des résultats aussi comparables entre eux que possible, nous avons effectué toutes les expériences ultérieures d'oxydation des solutions cobalteuses sans interruption et dans un temps aussi court que possible. Nous avons recouvert toutes les parois d'acier, qui paraissaient être les plus actives, avec du polystyrol évaporé à partir de sa solution benzénique: le revêtement ainsi obtenu est beaucoup plus résistant mécaniquement que la paraffine, et il n'est pas attaqué par les réactifs minéraux acides ou basiques. Entre deux expériences consécutives, nous avons lavé toutes les parois, d'abord à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau distillée et nous les avons séchées à l'air comprimé. Enfin, ayant remarqué, ainsi que nous l'exposons plus loin, l'effet catalytique très net de certains métaux, tels que le fer et le chrome, nous avons utilisé, pour toutes nos expériences, la même solution de chlorure cobalteux RP, préalablement débarrassée de toute trace de fer par un traitement au carbonate de baryum.

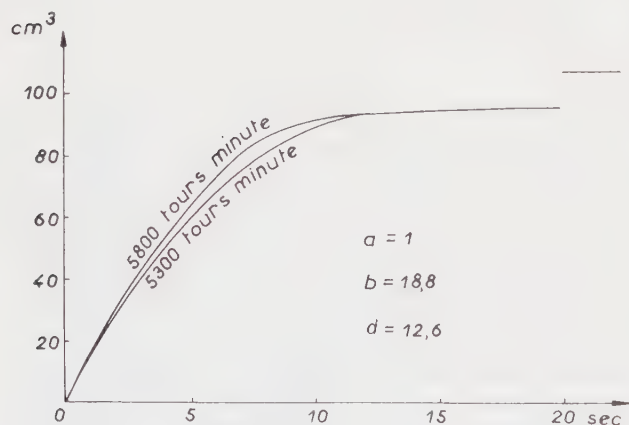


Fig. 34.

A l'intérieur de la longue série d'expériences réalisée dans ces conditions, les résultats, reproductibles à 5 % près, paraissaient cohérents et ne présentaient pas d'irrégularités notables. Cependant, les vitesses d'absorption continuaient à croître avec la vitesse ω d'agitation, lentement mais systématiquement. Nous avons représenté, par exemple, sur la figure 34, deux courbes obtenues avec des vitesses d'agitation respectivement de 5 300 et 5 800 tours-minute, toutes conditions égales par ailleurs: les limites intermédiaires et définitives sont exactement les mêmes et les tangentes à l'origine sont presque

confondues, mais les deux courbes diffèrent sensiblement dans leur partie centrale. Il ne nous a pas été possible de savoir si l'accroissement de la vitesse d'absorption en fonction de ω était dû à une augmentation de la concentration de l'oxygène au sein de la solution, ce qui supposerait que celle-ci n'était pas saturée, ou bien à une augmentation de l'action catalytique des parois, au contact desquelles la solution se trouvait renouvelée à une cadence accrue. Les deux interprétations sont également valables. Pour avoir des résultats aussi comparables entre eux que possible, nous avons donc fait toutes nos expériences avec la même vitesse ω , aussi grande que le permettait de façon permanente notre système d'agitation, 5 500 tours-minute.

2^o Allure générale des courbes.

Toutes les courbes ont une allure générale analogue à celle de la figure 29, en ce sens qu'elles présentent toutes une limite définitive et une limite intermédiaire, mais cette dernière n'est nettement définie que si b est très supérieur à $5a$; dans le cas contraire, la première partie de la courbe se raccorde encore à une seconde partie de faible courbure, mais nettement inclinée sur l'axe des abscisses, et la définition de la limite intermédiaire devient assez arbitraire (fig. 35).



Fig. 35

Les courbes de la figure 29 ($b = 18,8 a$) et de la figure 35 ($b = 3,1 a$) constituent donc deux cas extrêmes entre lesquels viennent se placer, au point de vue forme générale, toutes les autres courbes de la série.

On peut encore signaler que le rapport $\frac{l}{L}$ de la limite intermédiaire à la limite définitive est une fonction rapidement croissante de $\frac{b}{a}$; il est difficile de donner plus de précision puisque la limite inter-

médiaire est mal définie lorsque $\frac{b}{a}$ devient inférieur à 5.

Enfin, pour une même valeur de $\frac{b}{a}$, le rapport $\frac{l}{L}$ est d'autant plus grand que la solution est plus concentrée en cobalt, comme le montre le tableau suivant représentant trois expériences faites à 22° (les variations de d , à l'intérieur des limites extrêmes 16,8 — 21 du tableau, ne modifient pratiquement pas les résultats).

a	b	d	$\frac{l}{\lambda}$	$\frac{L}{\lambda}$	$\frac{l}{L}$
—	—	—	—	—	—
2	10	16,8	0,74	0,86	0,86
1	5	21	0,60	0,72	0,83
0,5	2,5	18,9	0,28	0,47	0,60

Quant à la forme exacte des courbes, nous savons qu'elle n'est pas une caractéristique absolue de la composition des solutions oxydables, puisqu'elle dépend également de l'état des parois et de la vitesse d'agitation. Nous ne devons donc pas nous attendre à pouvoir en déduire des résultats quantitatifs très intéressants. Cependant, pour présenter nos données expérimentales de façon aussi cohérente que possible, nous avons recherché s'il existait, pour chaque courbe, un ordre en fonction du temps, et pour l'ensemble, un ordre en fonction des vitesses initiales. Voici les résultats auxquels nous sommes parvenus.

3° Ordres de la réaction.

a) Ordre en fonction du temps.

Pour construire une courbe $\log_{10} v = f(\log_{10} c)$, il faut que l'on connaisse, en chaque point P de la courbe expérimentale d'absorption, des grandeurs proportionnelles à la vitesse de réaction v et à la concentration c en substance oxydable. La vitesse de réaction est proportionnelle à la vitesse d'absorption, donc au coefficient angulaire de la tangente à la courbe d'absorption en P. Il est beaucoup plus difficile de connaître avec certitude une grandeur proportionnelle à c , puisque nous ignorons la nature exacte du composé oxydable existant en solution. Il paraît normal de considérer que c est à chaque instant proportionnel à la quantité d'oxygène que la solution est encore capable d'absorber, et par conséquent à la différence entre la limite définitive d'absorption et l'ordonnée du point P. Mais il est bien évident que l'on ne trouvera pas d'ordre en fonction du temps si l'on procède ainsi, puisque la vitesse d'absorption s'annule pratiquement dès la limite intermédiaire alors que la solution peut encore absorber une quantité notable d'oxygène. Cette impossibilité disparaît si l'on remplace, pour la détermination de c , la limite définitive par la limite intermédiaire, et c'est d'ailleurs à cette façon d'opérer que l'on est conduit, ainsi que nous le verrons plus loin, quand on cherche à

interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux. Cependant, ce procédé ne peut être appliqué d'une façon précise que si la limite intermédiaire d'absorption est bien définie, donc pour les expériences faites avec des solutions très concentrées en ammoniac, pour lesquelles b est très supérieur à 5 a ; dans les autres cas, la construction de la courbe $\log_{10} v = f(\log_{10} c)$ comporte la même part d'arbitraire que le choix de la limite intermédiaire.

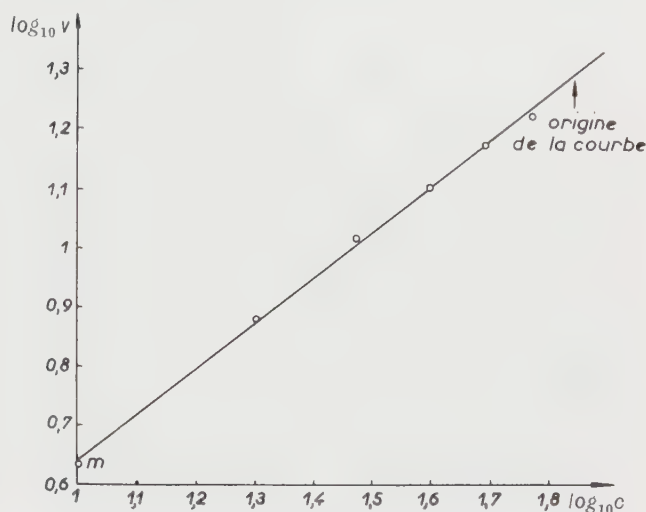


Fig. 36.

Nous avons néanmoins, faute de mieux, construit toutes les courbes $\log_{10} v = f(\log_{10} c)$ en déterminant les concentrations en substance oxydable à l'aide des limites intermédiaires.

Nous avons obtenu, pratiquement dans tous les cas, des points à peu près alignés, quelquefois sur un seul segment de droite, comme sur la figure 36, le plus

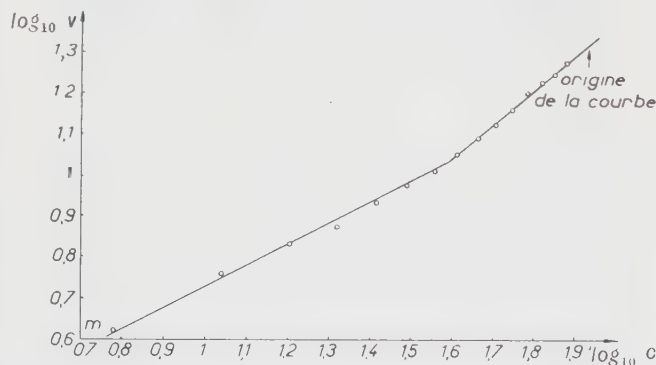


Fig. 37.

souvent sur deux segments de pentes nettement différentes, comme sur la figure 37, le segment par-

tant de l'origine de la courbe ayant toujours une pente nettement supérieure à l'autre. Le point m correspond à une quantité d'oxygène égale à 93 % de la limite intermédiaire dans le cas de la courbe 36, 86 % dans le cas de la courbe 37.

On est évidemment tenté de conclure, dans le premier cas, que la réaction admet un ordre, dans le second, qu'elle se produit en deux phases successives et admet un ordre différent pour chacune d'elles. Malheureusement, il n'est possible de dégager aucune règle relative à la valeur de ces ordres, même si l'on ne considère que les expériences faites avec des solutions fortement ammoniacales. Quand il existe un ordre unique, sa valeur moyenne pour les différentes expériences est 0,74, avec 0,66 et 0,82 comme valeurs extrêmes. Quand il y a deux ordres, le plus élevé, relatif au début de la courbe, est en moyenne de 1,2, avec 0,8 et 1,9 comme valeurs extrêmes, le plus faible est en moyenne de 0,47, avec 0,34 et 0,56 comme valeurs extrêmes. La valeur 0,47 paraît la plus intéressante à retenir, car, dans la plupart des expériences, le segment de plus faible pente est nettement plus long que l'autre et représente une partie très importante de la réaction.

Malgré l'alignement des points des courbes transformées, l'irrégularité de la valeur des ordres mesurés ne nous a pas permis de tirer de nos résultats expérimentaux des conclusions générales permettant de remonter jusqu'au mécanisme de la réaction.

b) Ordre en fonction des vitesses initiales.

Nous avons pu déterminer avec précision les vitesses initiales d'absorption v_0 , par extrapolation des courbes $\log_{10} v = f(\log_{10} c)$, puisque le début de ces courbes est presque toujours un segment de droite. D'autre part, nous avons admis, avec les mêmes réserves que dans le paragraphe précédent, que la concentration c_0 en substance oxydable, au début de chaque expérience, était proportionnelle à la limite intermédiaire d'absorption correspondante. Nous disposions donc de tous les éléments nécessaires pour construire une courbe $\log_{10} v_0 = \varphi(\log_{10} c_0)$. Cependant une telle courbe n'est exploitable que si la concentration de l'oxygène dans la solution est la même pour toutes les expériences. De plus, les concentrations en chlorure d'ammonium et en ammoniac libre sont également susceptibles d'agir sur les vitesses de réaction.

Il ne nous était possible, dans aucun cas, de connaître la concentration en oxygène de la solution, même en admettant que celle-ci demeurerait saturée pendant toute la durée de la réaction. Nous ne pouvions pas, en effet, mesurer la solubilité de l'oxygène dans les solutions oxydées, car la réaction d'oxydation est, comme nous le verrons plus loin, réversible. Par conséquent, si l'on isole de l'oxygène la solution oxydée et que l'on veut ensuite en chasser l'oxygène ou bien le faire réagir pour le doser, la réaction inverse

de la réaction d'oxydation redonne constamment naissance à de nouvelles quantités d'oxygène, ce qui rend tout dosage illusoire. Aucune mesure directe de la solubilité n'était donc possible. Il aurait également été trop incertain de vouloir calculer la solubilité de l'oxygène dans chaque solution oxydable en combinant les données incomplètes et souvent contradictoires que l'on trouve dans la littérature; ces données nous ont simplement permis de conclure que les 70 cm³ de solution oxydable contenaient, dans tous les cas, une quantité d'oxygène inférieure à 0,5 cm³, donc tout à fait négligeable par rapport aux quantités totales absorbées dans chaque réaction. Nous avons malheureusement dû renoncer à obtenir plus de précision sur ce point.

Toutes nos expériences ont été faites avec des solutions assez fortement concentrées en chlorure d'ammonium et il ne nous a pas été possible de mettre en évidence une influence systématique de la concentration d sur les vitesses de réaction, compte tenu de l'imprécision de nos mesures. Cette influence est donc vraisemblablement très faible et nous l'avons considérée comme négligeable. Quant à la concentration en ammoniac libre, il est pratiquement impossible de la connaître, étant donné les nombreux équilibres existant en solution, dans lesquels l'ammoniac se trouve engagé. Les complexes cobalteux sont en effet des complexes très imparfaits à l'intérieur desquels l'ammoniac n'est que partiellement dissimulé, ce qui rend tout calcul impossible. D'autre part, il se peut que la présence de ces ions complexes modifie la solubilité de l'ammoniac dans le milieu; c'est pourquoi la mesure des tensions de vapeur des solutions oxydables ne nous a pas paru constituer un procédé valable de détermination de la concentration en ammoniac libre. Cependant, si l'on considère les expériences représentées par les deux premières lignes du tableau II ci-dessous, la composition des solutions est telle que la concentration de l'ammoniac libre est certainement beaucoup plus élevée dans la première que dans la seconde; or, la vitesse initiale ne diminue que très légèrement de la première ligne à la seconde, comme la limite intermédiaire. La concentration en ammoniac libre n'exerce donc très probablement, elle aussi, qu'une influence négligeable sur les vitesses de réaction.

Finalement, pour la recherche de l'ordre en fonction des vitesses initiales, nous nous sommes bornés à construire deux courbes $\log_{10} v_0 = \varphi(\log_{10} c_0)$, sans tenir compte de l'influence possible des variations des concentrations de la solution en oxygène, chlorure d'ammonium et ammoniac libre. Pour essayer d'obtenir des résultats mieux comparables entre eux, nous avons groupé dans le tableau I les caractéristiques de quatre expériences dans lesquelles la concentration en ammoniac était la même, la limite intermédiaire variant avec la concentration en chlorure

cobalteux, et dans le tableau II, au contraire, cinq expériences faites avec des solutions également concentrées en chlorure cobalteux, la limite intermédiaire variant avec la concentration en ammoniac. Toutes ces expériences ont été faites à 22°.

TABLEAU I

a	b	d	l	v_0
2	18,8	8,4	204	24,3
1,5	18,8	6,3	148	18,6
1	18,8	12,6	95	18,4
0,5	18,8	14,7	44	16,8

TABLEAU II

a	b	d	l	v_0
1	18,8	12,6	95	18,4
1	7,7	16,8	90	17,3
1	5	21	67	12,7
1	4	21	38	11,7
1	3	21	13	7,8

Nous avons reporté sur les figures 38 et 39, les points des courbes transformées $\log_{10} v_0 = \varphi(\log_{10} c_0)$

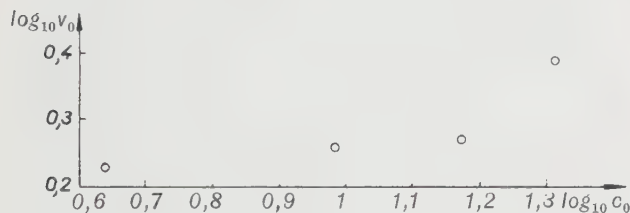


Fig. 38.

correspondant respectivement aux tableaux I et II. Les 4 points de la figure 38 ne sont manifestement pas alignés. Nous avons pu faire passer une droite de coefficient angulaire 0,44 près de 4 des points de la figure 39, le 5^e point étant nettement en dehors

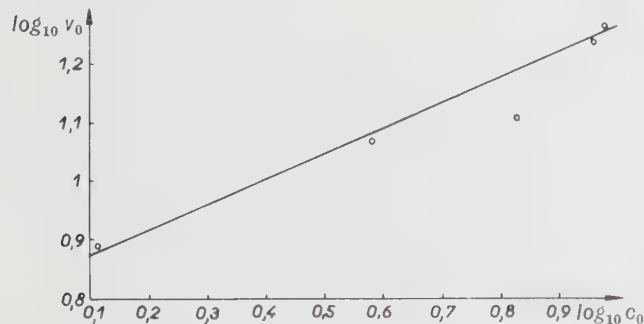


Fig. 39.

de cet alignement. Ces résultats sont beaucoup trop discordants pour qu'on puisse en tirer quelque

conclusion d'ordre général. On peut seulement en retenir que la vitesse initiale d'absorption augmente lentement avec la concentration en substance oxydable, moins vite que la racine carrée de cette concentration.

4^o Influence des catalyseurs.

Nous avons cherché à voir, lors des essais initiaux de reproductibilité des résultats, si les métaux entrant dans la composition de l'acier inoxydable pouvaient accélérer la réaction d'oxydation. Pour cela, nous avons opéré, d'une part avec une solution cobalteuse bien débarrassée de ces métaux, d'autre part avec des solutions auxquelles nous avons ajouté soit du nickel, soit du fer. Le fer seul paraissait actif, mais la reproductibilité des courbes n'était pas suffisante, dans cette série d'essais, pour que nous puissions conclure avec certitude au rôle catalytique de ce métal, en comparant les vitesses d'absorption d'une expérience à l'autre. Nous avons repris cette étude, au cours de notre dernière série d'expériences, mais en ajoutant le catalyseur pendant la réaction, à l'aide du dispositif spécial de la figure 26, et nous avons pu prouver que le nickel n'exerce aucune influence appréciable, mais que le fer et le chrome accélèrent fortement la réaction.

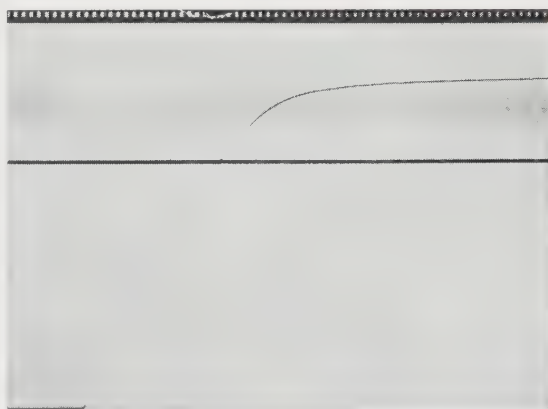


Fig. 40.

La figure 40 est la courbe obtenue à 22° avec une solution ayant pour composition $a = 2$, $b = 18,8$, $d = 8,4$. Le point anguleux très net correspond à l'introduction, dans le réacteur, de 4 cm³ d'une solution contenant $\frac{1}{2000}$ de mole de chlorure ferrique.

La figure 41 est la courbe transformée obtenue avec une solution de même composition à laquelle nous avons ajouté, en cours de réaction, 4 cm³ d'une solution contenant $\frac{1}{800}$ de mole de chlorure de chrome trivalent. Avant l'introduction du catalyseur, les

points s'alignent assez bien sur une droite, puis la vitesse d'absorption augmente brusquement pendant que le catalyseur se mélange à la solution. Si l'on cherche à aligner les points suivants sur une droite parallèle à la première, la différence d'ordonnées

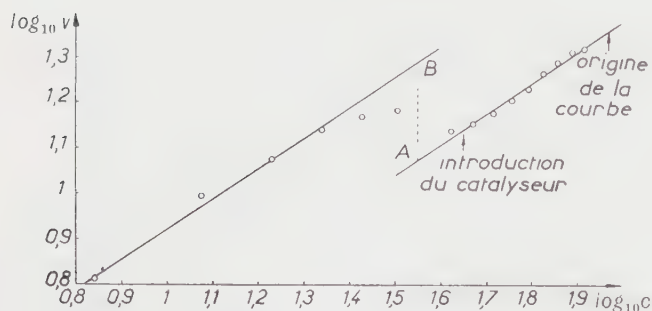


Fig. 41.

AB entre les deux droites, pour des points de même abscisse, est de 0,21, logarithme de 1,6. On peut donc en conclure que la présence du sel de chrome a eu pour effet, aussitôt après son introduction, de multiplier la vitesse d'absorption par 1,6. Nous avons là un bon exemple de l'utilisation pratique des courbes transformées.

5° Influence de la température.

La nécessité de maintenir la température du laboratoire voisine de celle du thermostat pendant les expériences ne nous a permis d'opérer que dans un intervalle très restreint de température: 13°-22°. Au-dessus de 22°, les tensions de vapeur d'ammoniac des solutions auraient été trop importantes. Dans ces conditions, l'imprécision des mesures ne nous a permis de mettre en évidence aucune influence systématique de la température sur les vitesses de réaction. En tout état de cause, cette influence est donc certainement très faible.

6° Influence de la pression de l'oxygène.

Pour étudier cette influence, nous avons oxydé des solutions ayant exactement la même composition, d'abord dans l'oxygène pur sous la pression atmosphérique, puis dans l'air sous la même pression. Dans ce deuxième cas, la pression de l'oxygène dans l'atmosphère en contact avec la solution diminuait rapidement. La vitesse d'absorption diminuait elle aussi très rapidement. La courbe transformée n'était plus une droite, de sorte que l'extrapolation permettant de déterminer la vitesse initiale d'absorption devenait moins précise. C'est pourquoi nous n'avons fait que deux essais de cette nature qui nous ont donné les résultats suivants :

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	v_0 (ds l'oxygène)	v_0 (dans l'air)
2	18,8	8,4	21,3	6
1	5	21	12,7	2,7

La pression de l'oxygène étant divisée par 5, la vitesse d'absorption a été divisée par 4 dans le premier cas, par 4,7 dans le second. Étant donné l'imprécision des mesures dans l'air, on peut en conclure que la vitesse d'absorption est, en gros, proportionnelle à la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère en contact avec la solution.

IV. — Discussion.

Les résultats relatifs aux limites définitives d'absorption constituent une base solide de discussion. Par contre, on ne peut guère retenir, de ceux concernant les vitesses d'absorption, que l'allure générale des courbes, en particulier l'existence d'une limite intermédiaire, et le fait que les vitesses d'absorption, pour une concentration donnée en substance oxydable, sont à peu près proportionnelles à la pression de l'oxygène sur la solution, mais dépendent très peu des concentrations en chlorure d'ammonium et en ammoniac libre.

Dans ce qui suit, nous serons amenés à supposer l'existence, tant dans les solutions oxydables que dans les solutions oxydées, de multiples équilibres superposés, chacun d'eux pouvant jouer un rôle plus ou moins important suivant les concentrations respectives des différents réactifs. Il est bien évident que les conclusions de notre discussion ne seront valables que pour les domaines de concentrations que nous avons explorés.

A. — Schéma du cycle de réactions.

On peut admettre, en première approximation, que les quantités totales d'oxygène absorbées par des solutions de compositions données, sont représentées par les lignes brisées ODEF des figures 30, 31 et 32. En particulier, si l'on opère à une température assez basse, avec une solution concentrée en cobalt ($a = 2$) et très concentrée en chlorure d'ammonium, le point expérimental correspondant à 5 moles d'ammoniac par mole de chlorure cobalteux se trouve presque confondu avec le point E de la figure 30. La composition globale de la solution oxydée répond alors à la formule $\text{CoCl}_2, 5\text{NH}_3, \text{O}$. Il n'est évidemment pas possible d'affirmer que les 5 molécules d'ammoniac sont toutes réellement incorporées dans le produit final d'oxydation. Cependant, la formule précédente étant en parfait accord avec celle donnée par WERNER

pour ce produit, nous admettons que le terme ultime de l'oxydation est bien $\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_5\text{Co} - \text{O}_2 - \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$.

Quant au terme initial de la réaction, l'incertitude que nous avons signalée au début de ce chapitre ne peut être levée de façon certaine par aucun de nos résultats expérimentaux. Ceux-ci paraissent cependant mieux s'accorder avec les conclusions de CHÂTELET qu'avec celles de LAMB et LARSON. Ces derniers affirment en effet que tout le cobalt se trouve sous forme de cobaltohexammine dans les solutions deux fois moléculaires en ammoniac. Or, pour nos solutions les plus voisines, comme composition, de celles utilisées par LAMB et LARSON, correspondant par exemple à $a = 0,5$ et $b = 18,8$, les courbes d'absorption présentent une limite intermédiaire très nette, qui prouve que la réaction se produit en deux phases successives. Si tout le cobalt se trouvait initialement dans le même état, on ne pourrait interpréter ce dernier résultat qu'en admettant que la réaction d'oxydation proprement dite se produit elle-même en deux phases successives consommant toutes les deux de l'oxygène. Au contraire, si, comme le pense CHÂTELET, le cobalt se trouve réparti, dans les solutions oxydables, entre plusieurs formes complexes correspondant à des degrés différents d'association avec l'ammoniac, l'interprétation de l'existence de la limite intermédiaire d'absorption apparaît très simple: une partie seulement du cobalt se trouve initialement sous forme d'une substance oxydable et c'est la vitesse d'oxydation de cette substance qui impose la vitesse d'absorption de l'oxygène pendant la première phase de la réaction; après que la limite intermédiaire a été atteinte, toute la substance oxydable a disparu et la vitesse de réaction devient alors commandée par la formation, beaucoup plus lente, de nouvelles quantités de substance oxydable à partir d'autres formes complexes non oxydables. C'est cette conception qui nous a semblé la plus vraisemblable et que nous avons cherché à préciser de la façon suivante.

La forme du début des courbes des figures 30, 31 et 32 conduit à admettre que les deux premières molécules d'ammoniac ajoutées à la solution par atome de cobalt ne jouent pas le même rôle que les suivantes puisqu'elles ne provoquent qu'une absorption très faible d'oxygène. On est évidemment tenté de rapprocher ce résultat du fait que, en l'absence de chlorure d'ammonium préajouté, presque tout le cobalt précipite selon la réaction:

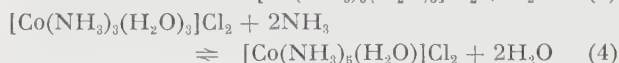


et la solution n'absorbe pratiquement pas d'oxygène. CHÂTELET considère d'ailleurs que, même en présence de chlorure d'ammonium, la réaction (1) se produit encore de façon complète avant toute autre. Il est également intéressant de rappeler le

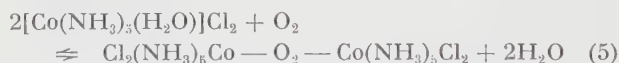
résultat auquel nous sommes parvenus pour les tensions de vapeur d'ammoniac des solutions oxydables: chaque solution se comporte comme si elle ne contenait que $b - 2a$ moles d'ammoniac. Là encore, les deux premières molécules d'ammoniac semblent jouer un rôle particulier, et une solution pour laquelle $b = 2a$ ne sent pratiquement pas l'ammoniac. De tout cela, on pourrait conclure que la réaction (1) est effectivement la première du cycle de transformation du cobalt. Cependant, le fait que l'on puisse absorber la quantité théorique d'oxygène, dans certaines conditions, en ajoutant seulement 5 moles d'ammoniac par atome de cobalt montre que les deux premières molécules doivent participer au même titre que les autres à la constitution du complexe oxydé final, ainsi d'ailleurs que les deux atomes de chlore du chlorure d'ammonium figurant dans le second membre de l'équation (1). En définitive, tout se passe donc comme si, en présence d'une quantité suffisante de chlorure d'ammonium, il se formait, à la place des deux corps du second membre de l'équation (1), un complexe non oxydable, auquel nous pouvons d'ailleurs attribuer une formule conforme à la systématique de WERNER:



On peut ensuite admettre que ce complexe se transforme en substance oxydable en fixant trois nouvelles molécules d'ammoniac, cette transformation correspondant à la portion de courbe voisine du segment de droite DE de la figure 30. Rien n'empêche d'ailleurs de considérer que cette fixation se fait en deux stades successifs, comme l'a établi CHÂTELET par son étude calorimétrique:



Finalement, la réaction d'oxydation proprement dite s'écrit:



Un tel schéma représenterait très correctement nos résultats expérimentaux si la courbe de la figure 30 était vraiment confondue avec le ligne brisée ODEF. En fait, la seconde partie de la courbe, à partir du point N, tend effectivement à se confondre avec NEF lorsque la température est suffisamment basse et la concentration en chlorure d'ammonium assez grande, mais la première partie ON s'en écarte sensiblement dans de telles conditions; en particulier, les solutions commencent à absorber de l'oxygène dès que l'on a ajouté une seule mole d'ammoniac par

atome de cobalt, et l'absorption, pour 2 moles, est déjà appréciable.

Une analyse plus fine du phénomène devrait tenir compte de ce fait. Il suffirait d'ailleurs pour cela d'admettre que la réaction (2) n'est pas complète de gauche à droite avant toute autre, comme l'affirme CHATELET, mais au contraire équilibrée, et que les équilibres (2), (3) et (4) sont réalisés et évoluent simultanément. En réalité, un travail récent de KAZI et DESAI ⁽²⁴⁾ nous a conduits à penser qu'il faudrait, pour expliquer l'ensemble des faits observés, admettre un schéma de cycle réactionnel qui suppose l'incorporation du chlorure d'ammonium lui-même dans les complexes formés.

Ces auteurs, en mesurant les tensions interfaciales existant entre l'acétate d'isoamyle et des solutions aqueuses mixtes de chlorure cobalteux et chlorure d'ammonium, ont mis en évidence la formation en solution de nombreux sels doubles, tels que



Il s'agit certainement là de complexes très imparfaits, dont la nature varie suivant les proportions respectives de chlorure cobalteux et de chlorure d'ammonium en présence, et qui coexistent en solution, en équilibre les uns avec les autres. Toute molécule d'ammoniac ajoutée à une telle solution peut évidemment, en s'incorporant au cœur de l'un ou l'autre de ces complexes, créer des complexes nouveaux et faire évoluer l'ensemble des équilibres en présence. Il se peut donc que la réaction (2) se produise ainsi, en réalité, en deux phases successives partant de l'un des complexes préexistant en solution pour aboutir à $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, avec formation d'un complexe intermédiaire correspondant à l'addition de la première mole d'ammoniac; dans cette hypothèse, on pourrait, en admettant que la première phase se produit d'abord totalement de gauche à droite avant toute autre, et que la seconde est au contraire équilibrée, interpréter de la façon suivante la forme du début des courbes 30, 31 et 32: toute addition d'ammoniac, après la première mole, déplacerait vers la droite les équilibres représentés par la deuxième phase de la réaction (2) et les réactions (3) et (4), contribuant ainsi aussitôt à la formation du complexe oxydable $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ et provoquant donc l'absorption de petites quantités d'oxygène.

Cependant, aucune donnée expérimentale ne nous permettant de formuler avec certitude le complexe initial et le complexe intermédiaire de la réaction (2), nous ne pousserons pas plus loin cette analyse, et nous conserverons comme schéma approché du cycle réactionnel aboutissant à la formation du complexe oxydable, l'ensemble des équations (2), (3) et (4), la première se produisant totalement de gauche à droite avant toute autre, les deux autres étant

au contraire équilibrées. Nous pouvons d'ailleurs compléter ce schéma en supposant que le complexe hexaamminé se forme à son tour, en présence d'un gros excès d'ammoniac, selon l'équation:



Notons que la plupart des complexes dont nous avons été amenés à supposer l'existence pour élaborer notre théorie ont déjà été signalés dans la littérature et que leur existence paraît tout à fait vraisemblable.

B. — Réversibilité du cycle de réactions.

Nous avons supposé dans ce qui précède que les réactions (3), (4) et (5) étaient réversibles. Un premier fait bien connu milite en faveur de cette hypothèse. L'expérience montre que la quantité d'oxygène absorbée par une solution de composition donnée est d'autant plus grande que la température est plus basse. Si la réaction (5) est réversible, une solution oxydée doit donc restituer de l'oxygène lorsqu'on la chauffe. C'est ce que l'on constate effectivement, et cette propriété a même été utilisée par GLUUD, KELLER et NORDT pour l'extraction de l'oxygène de l'air; la totalité de l'oxygène n'est cependant jamais restituée car une partie se trouve déjà fixée par le deuxième stade de la réaction globale: la formation des complexes cobaltiques.

MICHAELIS ⁽²⁵⁾ a également mis en évidence la réversibilité de la réaction (5), mais à température constante, en éliminant l'oxygène de la solution par un courant d'azote: la couleur vert très foncé de la solution oxydée s'éclaircit peu à peu et l'on peut même revenir jusqu'à la teinte rose pâle initiale.

Cependant, si l'on veut prouver la réversibilité des réactions (3) et (4), il faut agir sur la concentration en ammoniac libre, qui est le facteur déterminant de l'évolution de ces équilibres. Plus cette concentration est élevée, plus les équilibres se trouvent déplacés vers la droite et plus la quantité d'oxygène absorbée doit être grande; c'est bien ce que montrent les figures 30, 31 et 32. Par conséquent, si l'on diminue la concentration en ammoniac libre d'une solution oxydée, celle-ci doit restituer une partie de l'oxygène qu'elle a absorbé. C'est ce qu'ont vérifié GLUUD, KELLER et NORDT en ajoutant un acide à une solution oxydée; mais on peut craindre que la neutralisation de l'ammoniac par l'acide n'élève localement la température et qu'il faille attribuer le dégagement d'oxygène à cet échauffement. Nous considérons comme une démonstration beaucoup plus probante l'expérience très curieuse suivante que nous avons réalisée spécialement dans ce but.

Nous sommes partis de 150 cm³ d'une solution S contenant 0,05 mole de chlorure cobalteux et suffisamment de chlorure d'ammonium pour éviter toute

précipitation au cours des manipulations ultérieures. A 60 cm³ de S nous avons ajouté 10 cm³ d'ammoniacque 10 n, et nous avons agité dans l'oxygène jusqu'à saturation; l'état de la solution était alors représenté par le point P de la courbe 30 et la quantité d'oxygène absorbée devait être de 192 cm³. Nous avons ensuite ajouté à cette solution oxydée le reste de S; le mélange obtenu contenait alors 0,05 mole de chlorure cobalteux et 0,1 mole d'ammoniac, et l'état d'équilibre, pour une telle composition, correspondait, d'après la courbe 30, à une quantité totale d'oxygène absorbée voisine de 43 cm³. Nous devons par conséquent nous attendre, dans cette seconde opération, à un dégagement de 192 — 43 = 149 cm³ d'oxygène, conséquence de la rétrogradation des équilibres (3), (4) et (5), due elle-même à la fixation de l'ammoniac libre conformément à l'équation (2), par le chlorure cobalteux apporté dans la solution. Nous avons effectivement constaté un très abondant dégagement d'oxygène produisant une véritable effervescence de la solution, dont la coloration est revenue rapidement à la teinte rose initiale. Il nous semble donc tout à fait légitime d'admettre la réversibilité des réactions successives conduisant à la formation du complexe oxydé.

C. — *Accord entre la théorie précédente et nos résultats expérimentaux.*

Le schéma du cycle réactionnel que nous venons d'élaborer est évidemment en accord avec les résultats qui nous ont conduits à l'admettre, c'est-à-dire essentiellement ceux relatifs à l'influence de la concentration en ammoniac sur les limites définitives d'absorption. Il permet également d'expliquer très simplement la forme des courbes d'absorption, caractérisée essentiellement par l'existence d'une limite intermédiaire, et nous pouvons maintenant développer le raisonnement que nous avons ébauché au début de notre discussion.

Si l'on néglige l'équilibre (6), qui ne joue vraisemblablement qu'un rôle secondaire dans les limites de concentration en ammoniac à l'intérieur desquelles nous avons opéré, l'état de la solution et la vitesse d'absorption de l'oxygène sont constamment déterminés par l'évolution des équilibres (3), (4) et (5). A l'instant du déclenchement de la réaction, les systèmes (3) et (4) ont certainement atteint un état d'équilibre et les vitesses des réactions correspondantes sont nulles; nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi en faisant varier de 17 à 170 minutes l'intervalle de temps qui s'écoule entre la préparation de la solution oxydable et le déclenchement de la réaction d'oxydation: nous n'avons constaté aucune variation de la courbe d'absorption, en particulier des limites intermédiaire et définitive. Lorsque

l'oxygène entre en contact avec la solution, l'équilibre (5) est d'abord le seul à évoluer. Puis, à mesure que le complexe oxydable disparaît, les équilibres (3) et (4) commencent à leur tour à se déplacer vers la droite. Pour expliquer l'existence de la limite intermédiaire, il suffit d'admettre que l'une des réactions (3) et (4), soit R, est nettement plus lente que l'ensemble des réactions qui suivent: cet ensemble détermine la vitesse d'absorption jusqu'à la limite intermédiaire, tandis qu'une fois cette limite atteinte, c'est R qui impose sa vitesse à l'évolution de tout l'ensemble. L'étude de la répartition du cobalt entre les différents complexes en solution, dans trois cas particuliers, va nous permettre de préciser ce mécanisme, notamment de déterminer quelle est la réaction R.

Pour simplifier l'exposé qui suit, nous représenterons chacun des complexes par une lettre majuscule. Étant donné que nous avons admis que la réaction (2) était pratiquement totale de gauche à droite avant toute autre et que nos solutions contenaient toujours au moins deux moles d'ammoniac par atome de cobalt, nous n'aurons à considérer que les complexes suivants:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$	Z
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2$	Y
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$	X
$\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_5\text{Co} - \text{O}_2 - \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$	V

Remarquons que les équilibres (3) et (4) étant ceux dont CHATELET a déterminé les constantes d'action de masse, Y et X correspondent respectivement aux ions complexes qu'il a appelés « cobaltomonoammines » et « cobaltotriammines »; les relations d'action de masse appliquées à ces deux équilibres doivent donc s'écrire:

$$\frac{[\text{Z}][\text{NH}_3]}{[\text{Y}]} = 0,3 \quad \text{et} \quad \frac{[\text{Y}][\text{NH}_3]^2}{[\text{X}]} = 95$$

$[\text{NH}_3]$ étant la concentration de l'ammoniac non engagé dans les complexes. Cette concentration étant presque toujours inférieure à 1 dans nos solutions, [X] est donc presque toujours, selon CHATELET, très petit par rapport à [Y], notamment dans les trois cas particuliers que nous allons examiner.

1^{er} cas: $a = 2$; $b = 18,8$; $d = 8,4$; solution complètement oxydée.

La quantité d'oxygène absorbée étant égale à la limite théorique, tout le cobalt se trouve à l'état de V et les concentrations des autres complexes sont par conséquent négligeables.

2^e cas: $a = 2$; $b = 10$; $d = 16,8$; solution complètement oxydée.

La quantité d'oxygène absorbée étant égale à

86 % de la limite théorique, 86 % du cobalt se trouve donc à l'état de V. Appliquons alors la loi d'action de masse à l'équilibre (5) dans les deux cas que nous venons de définir; les concentrations en oxygène sont certainement voisines et les concentrations en V diffèrent peu; $[X]$ étant très petit dans le premier cas, il l'est donc certainement aussi dans le second. Le cobalt non oxydé, soit 14 % du total, se trouve donc sous forme de Y et de Z. Il ne nous est pas possible de préciser davantage la répartition du cobalt entre ces différents complexes, même en admettant les constantes d'action de masse déterminées par CHÂTELET, car nous ne connaissons pas exactement la concentration en ammoniac qu'il faudrait faire intervenir.

Il est intéressant de remarquer que nous sommes parvenus, à partir de nos seuls résultats, à la conclusion que la concentration en X doit être très petite par rapport à celle de l'ensemble des complexes Y et Z, comme le veut la constante d'action de masse déterminée par CHÂTELET pour l'équilibre (4).

3^e cas: $a = 2$; $b = 10$; $d = 16,8$; solution non oxydée.

La limite intermédiaire que l'on atteindrait en oxydant une telle solution étant égale à 74 % de la limite théorique, 74 % du cobalt de la solution non oxydée a donc subi la transformation lente R et 26 % ne l'a pas subie. Si R était la réaction (4), la solution contiendrait 74 % du cobalt à l'état de X et 26 % sous forme de Y et Z; une telle répartition étant tout à fait incompatible avec les conclusions de notre étude des deux premiers cas, R ne peut donc être que la réaction (3).

Signalons que CHÂTELET a constaté que l'équilibre entre le chlorure cobalteux et l'ammoniac s'établissait en une minute environ à l'abri de l'air. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que, dans la seconde phase de nos réactions d'oxydation, l'équilibre, se trouvant constamment déplacé par la disparition du composé oxydable, ne soit complètement atteint qu'au bout d'une dizaine de minutes.

C'est donc la réaction (3) qui détermine la vitesse d'évolution de tout le système à partir de la limite intermédiaire. Avant que cette limite soit atteinte, au contraire, l'équilibre (3) n'évolue pratiquement pas et c'est l'ensemble des réactions (4) et (5) qui fixe la vitesse d'oxydation. Le cobalt qui est oxydé pendant cette première phase de la réaction se trouve initialement sous forme de Y en presque totalité et de X pour une très faible part; X se transforme selon la réaction (5) et est remplacé au fur et à mesure grâce au déplacement vers la droite de l'équilibre (4). Si l'une des deux réactions (4) et (5) est nettement plus lente que l'autre, c'est elle qui doit imposer sa vitesse à l'ensemble. Le fait que nous ayons trouvé que les vitesses initiales d'absorption sont à peu près

proportionnelles à la pression de l'oxygène et pratiquement indépendantes de la concentration en ammoniac libre prouve donc que c'est la réaction (5) qui détermine la vitesse d'absorption, comme nous l'avions admis dans notre discussion préliminaire, et non (4) qui doit être beaucoup plus rapide.

Nous sommes ainsi parvenus à préciser notre conception du mécanisme de la réaction, en accord avec les plus importants de nos résultats expérimentaux.

La théorie ainsi élaborée permet également d'expliquer le fait que la limite définitive d'absorption augmente légèrement avec la concentration d en chlorure d'ammonium, toutes conditions égales par ailleurs: l'accroissement de d fait rétrograder la dissociation de l'ammoniaque, donc augmente la concentration en ammoniac libre; les équilibres (3) et (4) se trouvent ainsi déplacés vers la droite, ce qui accroît la concentration du complexe oxydable X et par suite la limite définitive d'absorption.

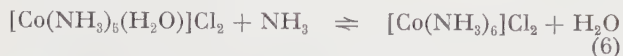
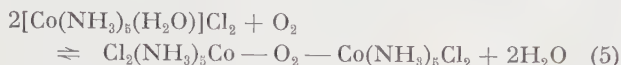
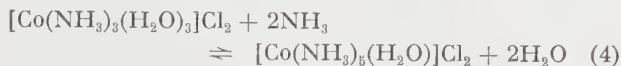
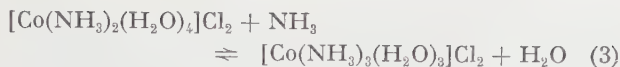
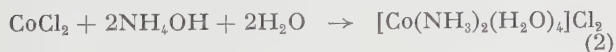
Le résultat qui paraît le plus délicat à interpréter est l'influence de la concentration de la solution en cobalt sur la limite définitive d'absorption, telle qu'elle ressort de la comparaison des figures 30, 31, 32. Il ne faut pas attacher trop d'importance au fait que la limite théorique est atteinte sur la figure 30, tandis qu'il manque 4 cm³ sur la figure 31 et 3 cm³ sur la figure 32; de telles différences peuvent être dues simplement à l'imprécision des mesures dans des expériences pour lesquelles, b étant égal à 18,8, la tension de vapeur en ammoniac était très importante. La propriété qui nous a semblé la plus caractéristique des courbes 30, 31 et 32, pour les concentrations moyennes en ammoniac, est le fait que la longueur PE, proportionnelle à la concentration en cobalt non oxydé pour $b = 5a$, est la même dans les trois cas; d'où il résulte que la proportion de cobalt oxydé croît très rapidement avec la concentration en cobalt total de la solution. Pour voir si ce résultat n'est pas en désaccord avec notre théorie, nous avons considéré les deux courbes extrêmes 30 et 32. Pour $b = 5a$, $[V]$ est 7 fois plus grand dans le premier cas que dans le second. L'application de la loi d'action de masse à l'équilibre (5) permet d'en déduire que $[X]$ est $\sqrt{7} = 2,6$ fois plus grand dans le premier cas que dans le second: $[X]_1 = 2,6 [X]_2$; $[X]_1$ et $[X]_2$ étant très petits, tout le cobalt non oxydé, représenté par la longueur PE, se trouve pratiquement sous forme de complexes Y et Z moins riches en ammoniac que X. Le fait que la concentration totale en cobalt sous forme de Y et de Z soit la même dans les deux cas, bien que $[X]_1 = 2,6 [X]_2$, s'explique très bien si l'on admet que la concentration en ammoniac libre intervenant dans les équations d'action de masse des équilibres successifs est plus grande dans le premier cas que dans le second, ce qui est tout à fait vraisemblable car la concentration totale en ammoniac est 4 fois plus grande et la tension de

vapeur en ammoniac de la solution est, elle aussi, sensiblement plus grande. Notre théorie paraît donc bien s'accorder avec les faits expérimentaux, mais nous ne sommes malheureusement pas parvenus à donner de ces résultats une interprétation plus précise.

Pour terminer cette discussion, nous pouvons voir maintenant dans quelle mesure la méthode que nous avons utilisée pour déterminer les ordres de la réaction était valable. Nous aurions évidemment dû faire intervenir, pour la construction des courbes transformées, la concentration en produit oxydable X. Or, nous avons utilisé la différence entre la limite intermédiaire et l'ordonnée du point courant de la courbe d'absorption. Cette différence étant proportionnelle à la quantité de cobalt non oxydé ayant subi la transformation R, c'est-à-dire à $[X] + [Y]$, notre méthode n'était donc valable que si $[X]$ demeurait proportionnel à $[X] + [Y]$, donc à $[Y]$ pendant toute la durée de la réaction, ce qui exigeait que la concentration en ammoniac libre soit demeurée constante. Or, cette condition ne se trouvait vraisemblablement à peu près réalisée que dans le cas des solutions fortement ammoniacales; c'est d'ailleurs bien dans ce cas que les points de nos courbes transformées étaient le mieux alignés. Dans les autres cas, la concentration en ammoniac libre variait certainement de façon notable pendant la réaction, de sorte que la courbe transformée pouvait avoir une forme quelconque. Cela suffit à expliquer, indépendamment de toute autre considération, que nous n'ayons pas trouvé de façon générale un ordre déterminé en fonction du temps. La remarque est également valable pour l'ordre en fonction des vitesses initiales.

D. — Conclusion.

Le schéma du cycle réactionnel qui nous paraît être le mieux en accord avec l'ensemble de nos résultats expérimentaux est le suivant :



La réaction (2) se produit complètement de gauche à droite avant toute autre. La réaction (3) est beaucoup moins rapide que (5), elle-même beaucoup moins rapide que (4). La réaction (6) ne joue vraisemblablement qu'un rôle très secondaire dans le domaine de concentrations en ammoniac à l'intérieur duquel nous avons opéré.

Ce schéma assez compliqué peut paraître quelque peu arbitraire, mais il nous a permis d'interpréter nos principaux résultats expérimentaux, sans nous conduire à aucune contradiction, et sa complexité nous paraît correspondre à celle du phénomène étudié lui-même.

BIBLIOGRAPHIE

- (16) FRÉMY. — *Ann. Chim. Phys.*, 1852, **35**, 257-270.
- (17) VORTMANN. — *Monatsh*, 1885, **6**, 404-419.
- (18) A. WERNER et MYLIUS. — *Z. Anorg. Chem.*, 1898, **16**, 245-252.
- A. WERNER. — *Ann. der Chemie*, 1910, **375**, 9.
- (19) A. B. LAMB et A. T. LARSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 2024-2046.
- (20) M. CHÂTELET. — *Journ. Chim. Phys.*, 1936, **33**, 313-324.
- (21) M. CHÂTELET. — *Journ. Chim. Phys.*, 1941, **38**, 23-29.
- (22) M. CHÂTELET. — *C. R. Ac. Sc.*, 1937, **204**, 857.
- (23) W. GLUUD, K. KELLER et H. NORDT. — *Ber. Ges. Kohlen-technik.*, 1933, **4**, 210-254.
- (24) H. J. KAZI et C. M. DESAI. — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1954, **31**, 416-417.
- (25) L. MICHAELIS. — *Arch. Biochem* 1948, **17**, 201-203.

TROISIÈME PARTIE

Oxydation des solutions aqueuses de dithionite de sodium.

RÉALISATION DES EXPÉRIENCES

A. — *Conservation et manipulation du dithionite de sodium.*

Les solutions de dithionite sont trop instables pour qu'on puisse songer à en préparer à l'avance une quantité suffisante pour une série d'expériences. Il faut, à chaque fois, prélever la quantité nécessaire de sel solide dans un stock aussi homogène que possible. Nous avons effectué toutes nos expériences avec un produit Merck anhydre, bien desséché, se présentant sous la forme d'une poudre très fine et bien homogène, dont nous avons conservé un kg dans un flacon hermétiquement clos, de façon à éviter tout contact du sel avec l'air humide. Dans ces conditions, le titre du produit est passé en 17 mois de 93 % à 91 %.

Nous n'avons ouvert le flacon que trois fois pour le remplissage d'une fiole conique spéciale (fig. 42) pouvant contenir 300 g de produit. Cette fiole, dont le col de 3 cm de diamètre était rodé extérieurement, pouvait être remplie très rapidement de sel, puis fermée par une coiffe terminée par un goulot de 2 mm de diamètre intérieur, qui était recouvert, en dehors des manipulations, par un petit capuchon rodé. Le produit coulait par cet orifice absolument comme un liquide, et nous pouvions en extraire de la fiole exactement la quantité désirée, à quelques milligrammes près, en ne laissant entrer que l'air correspondant au volume de sel sorti. Dans ces conditions, le produit demeurait bien homogène et son titre diminuait de moins de 0,5 % par mois, même si nous

en prélevions plusieurs fois par jour. Nous avons pu



Fig. 42.

ainsi réaliser des séries d'expériences d'oxydation bien comparables entre elles.

B. — *Analyse.*

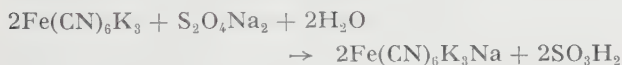
Le produit Merck contenait, à côté du sel pur, ses produits de décomposition et d'oxydation, sulfite, pyrosulfite, thiosulfate, sulfate, ainsi qu'un peu de chlorure et de carbonate de sodium. Il nous était indispensable, pour le dépouillement de certaines expériences, de doser non seulement le dithionite, mais encore le thiosulfate et le sulfate, et de déterminer la teneur en SO_2 .

Le dosage du dithionite et de ses impuretés a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux parmi lesquels nous citerons seulement ceux de WOLLAK⁽²⁶⁾ et surtout une étude critique de ZOCHER et SAECHTLING⁽²⁷⁾. Nous en avons retenu et appliqué les méthodes suivantes.

1° Dosage du dithionite.

Il existe de nombreuses méthodes de dosage du dithionite, toutes basées sur son pouvoir réducteur. L'une des plus précises, décrite notamment par ZOCHER et SAECHTLING, consiste à peser l'argent obtenu en réduisant, par le dithionite, un excès de chlorure d'argent dissous dans l'ammoniaque. Cette méthode est toutefois d'un emploi assez délicat et elle s'adaptait mal aux nombreux dosages que nous avions à effectuer dans des milieux très variés, pour l'étude de la stabilité des solutions à l'abri de l'oxygène. Aussi avons-nous adopté un procédé volumétrique beaucoup plus rapide, décrit en particulier par SANFOURCHE⁽²⁸⁾ et qui donne des résultats très précis lorsqu'on a acquis l'habitude d'apprécier le virage final. Nous n'avons donc gardé la méthode pondérale à l'argent que pour le contrôle du procédé volumétrique suivant :

On prépare une solution, contenant 75,6 g de ferricyanure de potassium par litre, dont 50 cm³ correspondent à 1 g de dithionite de sodium pur, selon l'équation :



On en prélève 100 cm³ dans un bécher et l'on y ajoute quelques gouttes d'une solution de sel de Mohr qui donne une coloration bleue. Le dithionite dont on veut déterminer le titre est contenu dans un second bécher; on le projette par petites quantités, à l'aide d'une spatule, dans la solution bien agitée. Celle-ci devient d'abord verdâtre, puis jaune clair; un très petit excès de dithionite donne alors naissance à une teinte dorée non persistante. Il suffit de peser le bécher contenant le dithionite avec la spatule, avant et après le dosage : la différence entre les deux pesées donne le poids de dithionite contenant 2 g de sel pur. Ni l'acide sulfureux formé, ni les impuretés réductrices contenues dans le produit à doser, ne réduisent le ferricyanure dans les conditions de l'expérience, mais nous verrons plus loin qu'il suffit de changer très peu ces conditions pour que les résultats deviennent grossièrement faux. En procédant comme il vient d'être indiqué, l'erreur sur le titre en dithionite reste inférieure à 0,5 %.

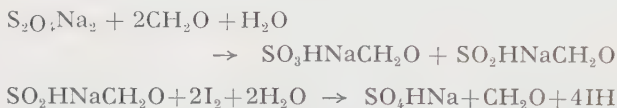
Nous contrôlions le titre de la solution de ferricyanure en la réduisant par une solution d'iodure de potassium et en dosant l'iode libéré par une solution de thiosulfate de titre connu. Cette même solution de

thiosulfate nous servait à titrer la solution d'iode utilisée pour les dosages du sulfite et du thiosulfate. Il était en effet indispensable que les solutions servant aux trois dosages soient comparées entre elles le plus directement possible car le sulfite et le thiosulfate étaient dosés par différence.

2° Dosage du thiosulfate.

ZOCHER et SAECHTLING ont montré que le procédé de dosage direct du thiosulfate, décrit par WOLLAK et basé sur la réaction quantitative du sulfite de sodium sur le tétrathionate obtenu en oxydant par l'iode le thiosulfate à doser, ne donnait pas de bons résultats. Ils recommandent plutôt une autre méthode, décrite également par WOLLAK, et permettant de doser l'ensemble dithionite + thiosulfate; c'est donc cette méthode que nous avons cherché à appliquer.

Il s'agit encore d'un procédé classique reposant sur le fait qu'en présence d'un excès de formol, et pour un pH compris entre 3 et 7, le dithionite donne un sulfite acide formaldéhyde sans action sur l'iode et un sulfoxylate formaldéhyde qui réagit.



Le thiosulfate est oxydé normalement en tétrathionate, le sulfite et le pyrosulfite ne réagissent pas. La consommation d'iode est donc de 4 atomes par mole de dithionite et de 1 atome par mole de thiosulfate. Le dithionite ayant été préalablement dosé par le ferricyanure, le présent dosage permet donc de déterminer le thiosulfate par différence. On peut admettre que l'erreur commise dans chaque dosage est inférieure à 0,5 %. La différence est donc connue à moins de 1 % près de la quantité de dithionite. Cependant, 1 g de dithionite jouant par rapport à l'iode le rôle de 3,63 g de thiosulfate, le poids de ce dernier sel n'est donc connu qu'à 3 à 4 % près du poids de dithionite. Or, le thiosulfate représente en général moins de 2 % du poids total. On doit donc, le plus souvent, renoncer à le doser. C'est d'ailleurs à cette conclusion qu'aboutissent également ZOCHER et SAECHTLING.

3° Détermination de la teneur en SO₂.

Toujours d'après WOLLAK, on projette une petite quantité de dithionite dans un excès de solution décimale d'iode additionnée d'acétate de sodium. On acidifie par l'acide acétique, puis on dose l'excès d'iode avec une solution décimale de thiosulfate. L'acétate de sodium est destiné à maintenir le pH de la solution suffisamment élevé, malgré la formation d'acide iodhydrique, pour que le dithionite ne se décompose pas partiellement au lieu de s'oxyder. Il

est indispensable, pour que l'acétate puisse jouer efficacement son rôle de tampon, d'en ajouter une quantité assez importante. Les résultats de notre étude de la stabilité des solutions de dithionite nous ont conduits à dissoudre 9 g d'acétate dans 100 cm³ de solution d'iode pour 0,3 g de dithionite; nous avons obtenu dans ces conditions des résultats très réguliers.

Au cours de ce dosage, le dithionite, le sulfite et le pyrosulfite passent à l'état de sulfate, le thiosulfate à l'état de tétrathionate. La consommation d'iode est donc de 6 atomes par mole de dithionite, 4 par mole de pyrosulfite, 2 par mole de sulfite et 1 par mole de thiosulfate. Ayant dosé antérieurement le dithionite et le thiosulfate, on obtient par conséquent la teneur en SO₂ par différence. 1 g de dithionite consomme autant d'iode que 2,17 g de sulfite ou 1,64 g de pyrosulfite. La précision du dosage est donc meilleure que dans le cas du thiosulfate, d'autant plus que la teneur en sulfite + pyrosulfite est en général deux à trois fois plus grande que celle en thiosulfate. On peut ainsi, le plus souvent, déterminer la teneur en SO₂ à moins de 30 % près.

4° Dosage du sulfate.

On projette 1 g de produit dans un excès d'acide chlorhydrique bouillant. Le dithionite se décompose sans s'oxyder. L'anhydride sulfureux est chassé par ébullition et le soufre éliminé par filtration. On dose alors gravimétriquement l'ion SO₄⁻⁻ dans le filtrat.

5° Remarques.

a) Dans toutes les manipulations et tous les dosages dans lesquels intervient le pouvoir réducteur du dithionite, il ne faut évidemment employer que de l'eau distillée fraîchement bouillie.

b) Nos expériences d'oxydation ont été faites, en presque totalité, avec un échantillon unique de produit Merck dont le titre a été, en moyenne, pour les différentes séries, de 91 %. Ce produit contenait par ailleurs, en moyenne, 4 % de sulfite + pyrosulfite, 2 % de thiosulfate (nous indiquons plus loin dans quelles conditions nous avons pu déterminer cette teneur), 2 % de sulfate et 1 % d'impuretés étrangères, dont 0,4 % de chlorure.

C. — Composition des solutions oxydables.

Étant limités, vers les faibles concentrations, par la sensibilité de notre appareil de mesure des vitesses d'absorption, vers les fortes concentrations, par la solubilité du dithionite, nous n'avons pu, au cours de nos expériences, faire varier qu'entre 0,14 et 11 le nombre de grammes de dithionite pur contenu dans les 70 cm³ de solution oxydable. La limite

supérieure ne correspond pas à une solution saturée car notre mode opératoire, décrit plus loin, exigeait que la dissolution du sel soit très rapide, donc que l'on ne soit pas trop près de la saturation. D'ailleurs, les quantités d'oxygène absorbées étaient très supérieures, pour les solutions concentrées, à la capacité de notre appareil de mesure, et nous ne pouvions déjà plus enregistrer que le début des courbes d'absorption.

Les solutions oxydables contenaient le plus souvent, en plus du sel Merck, différentes substances dont nous donnerons le détail plus loin, en particulier des mélanges tampons. Le pH du milieu exerce en effet une influence considérable, tant sur la stabilité des solutions que sur leur vitesse d'oxydation; aussi l'avons-nous fait varier systématiquement entre les valeurs extrêmes 14 et 4,9.

D. — Préparation des solutions oxydables.

Nous avons utilisé un mode opératoire différant peu de celui déjà décrit pour les solutions cobalteuses.

Le double sac de caoutchouc devant contenir la solution était monté sur un anneau de verre, sur la collerette duquel nous posions un entonnoir bien sec dont le tube d'écoulement arrivait à 2 cm du fond du sac. Si la solution devait contenir *m* grammes de dithionite, nous en pesions dans un bécher *m* grammes + 10 milligrammes, que nous jetions aussitôt au fond du sac par l'entonnoir. Nous enlevions alors celui-ci, aux parois duquel adhéraient à peu près 10 mg de sel. Il restait donc *m* grammes de dithionite au fond du sac, ce que nous pouvions vérifier en pesant celui-ci avant et après cette opération, l'anse de la collerette support permettant de le suspendre à un plateau de balance. Nous ligaturions ensuite le sac une première fois juste au-dessus du dithionite, en prenant bien soin de ne pas emprisonner d'air avec, puis une seconde fois un centimètre plus haut, le sac étant fortement tordu entre les deux ligatures. Nous introduisions alors le liquide constituant le reste de la solution dans la partie supérieure du sac, nous détachions celui-ci de sa collerette support, puis nous le fermions juste au-dessus du liquide à l'aide du caoutchouc K devant servir au déclenchement de la réaction. Enfin, nous défaisions la double ligature en maintenant le sac tordu à son niveau, puis, en détordant le sac, nous amenions brusquement le sel au contact du liquide. Il suffisait alors de presser le sac avec les doigts, afin d'en homogénéiser le contenu, pour que la dissolution soit complète en moins de 20 secondes. Toutes ces précautions étaient vraiment indispensables, d'une part pour que la durée de manipulation du dithionite à l'air libre soit réduite au minimum, d'autre part pour que l'instant de la dissolution

soit défini avec précision. Nous avons en effet besoin de connaître exactement l'intervalle de temps séparant l'instant de la dissolution du début de la réaction d'oxydation, surtout dans le cas des solutions peu stables; or, il suffisait qu'une goutte de liquide vienne prématurément au contact du sel pour que celui-ci s'agglomère en formant une masse très dure dont la dissolution pouvait ensuite exiger une dizaine de minutes.

Cette technique a été mise au point au cours de nos essais préliminaires faits en vue d'étudier la reproductibilité des résultats.

E. — Mesure des pH.

Nous avons mesuré à l'électrode de verre le pH de nombreuses solutions oxydables ou oxydées. Aucune précaution spéciale n'était à prendre pour ces dernières. Pour les solutions oxydables, par contre, il fallait évidemment opérer à l'abri de l'air. De plus, le pH des solutions peu stables variant rapidement à mesure que le sel se décompose, lorsque le milieu n'est pas tamponné, il était intéressant de mesurer ce pH à l'instant même de la dissolution et d'en suivre les variations en se plaçant dans les mêmes conditions que celles adoptées pour les essais de stabilité, c'est-à-dire en laissant la solution dans un sac de caoutchouc. Nous avons mis au point pour cela le mode opératoire suivant.

Le dithionite étant introduit au fond du sac en A et surmonté d'une ligature L_1 suivant le procédé habituel, le sac était alors ligaturé sur un bouchon percé de trois trous (fig. 43): un trou central laissant passer le tube de protection de l'électrode de verre E, et deux trous latéraux, le premier laissant passer le siphon S qui fermait le circuit de l'électrode de verre, le second α destiné à l'introduction du liquide de dissolution du dithionite. Nous versions d'abord ce liquide par α , puis nous l'isolions en B par la ligature L_2 et nous remplissions la partie supérieure du sac avec de l'eau distillée fraîchement bouillie, de façon à ce que la boule de l'électrode E soit complètement immergée. α étant fermé, nous supprimions L_1 et nous dissolvions le sel de A dans le liquide B suivant la technique habituelle. Aussitôt après, nous enlevions la ligature L_2 et nous détordions lentement le sac en L_2 tout en le tordant par le fond de façon à faire monter la solution. Celle-ci chassait devant elle l'eau, plus légère, qui s'échappait par le trou β . Lorsque toute l'eau était évacuée, nous fermions β et nous ligaturions le fond du sac pour empêcher le liquide de redescendre. L'électrode de verre baignait ainsi dans la solution, à l'abri de l'air, quelques secondes seulement après la dissolution du dithionite, et nous pouvions alors suivre l'évolution du pH.

ÉTUDE DE LA STABILITÉ DES SOLUTIONS DE DITHIONITE DE SODIUM A L'ABRI DE L'OXYGÈNE

A. — Nécessité de cette étude.

Lors de nos premières expériences d'oxydation de solutions de dithionite, les quantités totales d'oxygène absorbées variaient notablement d'une expérience à l'autre. Nous avons rapidement trouvé que cette irrégularité des résultats était due à un manque d'homogénéité du produit et surtout à une décomposition partielle du dithionite entre l'instant de sa dissolution et le début de son oxydation. Nous sommes parvenus facilement à supprimer la première cause d'erreur grâce à l'emploi de notre fiole spéciale. Par contre, nous ne pouvions éliminer complètement la seconde puisque nous voulions étudier l'oxydation du dithionite dans des milieux de pH très variés et qu'il était assez peu stable dans certains de ces milieux.

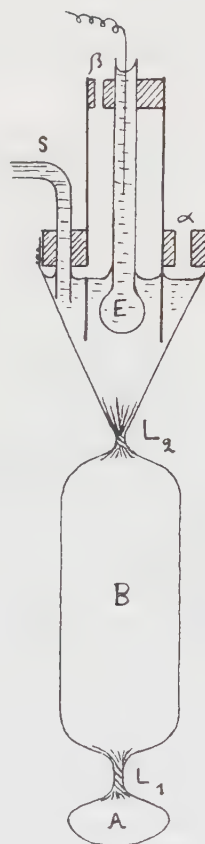


Fig. 43.

Il était pourtant indispensable que nous connaissions, dans tous les cas, la composition exacte de nos solutions au début de la réaction d'oxydation, donc que nous sachions quelle quantité de sel s'était décomposée

depuis la dissolution. Nous ne pouvions, pour cela, nous contenter d'utiliser les résultats très incomplets et souvent contradictoires que l'on trouve dans la littérature sur ce sujet; il fallait donc que nous étudions la stabilité de nos solutions dans les conditions même où elles se trouvaient avant les expériences d'oxydation, c'est-à-dire à l'intérieur des sacs de caoutchouc. Nous sommes parvenus sans peine à obtenir des résultats suffisamment précis pour permettre l'exécution correcte des expériences d'oxydation. Ces résultats nous paraissant intéressants en eux-mêmes, nous avons été tentés de nous engager plus loin dans cette voie. Cependant, le phénomène s'est révélé si complexe qu'une étude systématique complète aurait exigé un travail analytique considérable. De plus, il est apparu que la teneur initiale du produit en SO_2 pouvait jouer un rôle beaucoup plus important que dans les expériences d'oxydation et que, de ce fait, une étude vraiment précise n'était possible qu'avec un produit parfaitement purifié. C'est pourquoi nous nous sommes arrêtés après avoir obtenu les résultats exposés plus loin, mettant déjà en évidence certains aspects du phénomène qui n'avaient pas encore été signalés.

B. — *Mode opératoire.* *Dosage du dithionite non décomposé.*

Nous préparons la solution oxydable exactement comme pour une expérience d'oxydation, puis nous la laissons séjourner pendant un temps t dans le sac de caoutchouc immergé dans l'eau d'un thermostat réglé à la température choisie pour l'expérience. Nous ouvrons ensuite le sac et laissons tomber son contenu dans une solution titrée de ferricyanure dont nous dosions finalement l'excès à l'aide de dithionite de titre connu. Nous connaissions ainsi la quantité de dithionite existant dans la solution oxydable aux instants 0 et t .

Le dosage par différence du dithionite non décomposé donnait évidemment des résultats corrects quand les solutions oxydables ne contenaient pas d'autre produit, puisqu'on se trouvait placé dans les conditions habituelles de dosage par le ferricyanure. Cependant, comme nous voulions étudier la stabilité du dithionite dans des milieux de pH très variés, nous avons préalablement essayé de doser un échantillon de dithionite de titre connu à l'aide de solutions de ferricyanure tamponnées à ces mêmes pH, ce qui nous a conduits à faire les constatations suivantes :

Si le milieu est légèrement plus acide que dans les conditions normales de dosage, si l'on opère par exemple dans une solution d'acide acétique décinormale, le dithionite se décompose partiellement avant d'être oxydé et le titre trouvé est trop faible.

Si l'on tamponne la solution à un pH au moins

égal à 4,85, pH auquel nous avons fait de nombreux essais de stabilité, le dithionite ne se décompose pratiquement pas au cours du dosage, mais le sulfite présent dans la solution, soit comme impureté initiale, soit comme produit de l'oxydation du dithionite, réagit lui aussi sur le ferricyanure et le titre trouvé est trop fort.

L'exactitude des résultats du dosage dans les conditions habituelles est donc due à un concours de circonstances favorables : d'une part, l'acide sulfureux formé au cours du dosage crée un pH assez bas pour que les impuretés réductrices présentes dans la solution et le sulfite formé lui-même n'agissent pas sur le ferricyanure, d'autre part, malgré ce bas pH, le dithionite ne se décompose pas de façon appréciable, grâce à l'effet stabilisateur de l'acide sulfureux, effet que nous avons mis en évidence au cours de notre étude.

Nous avons mesuré grossièrement la vitesse de réaction du sulfite sur le ferricyanure en tampon acétique de pH 4,85 et nous avons pu ensuite vérifier de façon quantitative approchée que le sulfite était bien le responsable de l'inexactitude du dosage du dithionite dans ce même milieu. Le rôle principal est évidemment joué, non par le sulfite impureté, mais par celui créé au cours du dosage, et l'erreur est d'autant plus grande que le dosage est effectué plus lentement.

Nous avons constaté qu'en tamponnant la solution de ferricyanure au pH 4,2 en milieu acétique, la vitesse de réaction du sulfite sur le ferricyanure et la vitesse de décomposition du dithionite étaient toutes les deux assez faibles pour ne pas entraîner d'erreur sensible. En conséquence, pour tous les dosages de contrôle des essais de stabilité, nous avons ajouté à la solution de ferricyanure, d'une part la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour ramener la solution de dithionite à un pH voisin de 4,2, d'autre part une quantité de tampon acétique de pH 4,2 suffisante pour maintenir le pH à cette même valeur pendant toute la durée du dosage. Dans ces conditions, nous avons vérifié, en dosant aussitôt après leur préparation des solutions de dithionite de titres connus et de pH variés, que les résultats obtenus étaient toujours corrects. La teinte de virage était moins dorée, mais la précision demeurait néanmoins la même.

C. — *Exposé des travaux antérieurs.*

L'équation globale de la réaction de décomposition du dithionite de sodium en solution aqueuse n'est plus contestée :



Le thiosulfate formé n'est évidemment stable

qu'en l'absence d'acide fort, ce qui était le cas dans toutes nos expériences. L'exactitude de cette équation a été prouvée en particulier par un important travail analytique de K. et E. JELLINEK ⁽²⁹⁾. Cependant, les données que l'on trouve dans la littérature sur la cinétique de cette réaction sont particulièrement discordantes. Cinq mémoires principaux exposent les résultats d'études expérimentales sur la vitesse de décomposition de solutions de dithionite de sodium à l'abri de l'oxygène.

LUMIÈRE et SEYEWETZ ⁽³⁰⁾, puis, plus tard, ZEYEWETZ et KALMAR ⁽³¹⁾, ont mesuré les quantités de sel non décomposé, au bout d'un temps plus ou moins long, dans des solutions aqueuses plus ou moins concentrées, à différentes températures, mais n'ont dégagé de leurs expériences aucune conclusion théorique. Leurs résultats montrent d'abord que la vitesse de décomposition croît rapidement avec la température, ce qui a été confirmé par tous les autres auteurs. Par ailleurs, ils ont trouvé que les solutions concentrées se décomposent un peu moins vite que les solutions étendues aux basses températures, mais beaucoup plus vite aux températures élevées. Ils citent de nombreux stabilisants des solutions, qui sont tous des produits à réaction nettement alcaline, et remarquent enfin que le sulfite neutre de sodium ralentit la décomposition tandis que le bisulfite l'accélère.

Les auteurs des trois autres mémoires ont cherché à représenter la vitesse de décomposition du dithionite par une équation.

MEYER ⁽³²⁾, étudiant la décomposition de solutions de dithionite dans l'eau, a pu exprimer l'ensemble de ses résultats par la formule approchée

$$\frac{dx}{dt} = kx(a - x),$$

a étant la quantité de dithionite initialement présente et x la quantité décomposée au temps t .

K. JELLINEK ⁽³³⁾ a mesuré la vitesse de décomposition de solutions de dithionite dans des solutions de bisulfite de sodium plus ou moins concentrées, additionnées ou non de sulfite neutre. Il a trouvé que cette vitesse augmente avec la concentration en ion H^+ , mais n'est pas influencée par les produits de décomposition du dithionite. L'équation de décomposition qu'il propose, avec les mêmes notations que ci-dessus, est

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x).$$

Enfin K. et E. JELLINEK ⁽²⁹⁾ ont repris l'étude de la décomposition du dithionite dissous, soit dans l'eau, soit dans des solutions de bisulfite de sodium plus ou moins concentrées, à des températures variées. Leurs expériences, qui paraissent être les plus pré-

cises, les ont conduits à une équation de décomposition

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2,$$

valable quel que soit le milieu, k croissant avec la température et étant, pour une température donnée, proportionnel au carré de la concentration en bisulfite.

Il n'est évidemment pas possible de concilier les résultats de ces trois derniers mémoires, relatifs à l'allure de la courbe de décomposition. Il n'y a pas davantage accord entre les valeurs des vitesses de décomposition mesurées par les différents auteurs, pour des solutions de même composition, à la même température. Ainsi, pour une solution aqueuse à 5 %, la proportion de dithionite non décomposé au bout d'une heure, à 60°, serait de 69 % d'après SEYEWETZ et KALMAR, 34 % d'après MEYER, 11 % d'après K. et E. JELLINEK. Nos propres expériences nous ont permis de déceler les raisons probables d'une telle incohérence.

D. — Résultats expérimentaux.

L'ensemble de nos essais ayant duré moins d'un mois, on peut considérer que le produit utilisé a gardé une composition constante. Il contenait 91 % de dithionite pur, 1,8 % de sulfate, 1,7 % de thio-sulfate et 0,4 % de chlorure de sodium; le sulfite et le pyrosulfite représentaient 0,04 mole de SO_2 pour 100 g de produit.

L'intervalle de temps séparant la dissolution du dithionite du déclenchement de la réaction d'oxydation pouvait être limité à moins de 20 minutes; nous n'avions donc pas besoin de prolonger nos essais de stabilité au delà de cette durée. En fait, nous avons largement étendu dans le temps notre domaine d'investigation, et, ayant vérifié que les résultats de nos expériences étaient reproductibles à moins de 2 % près, nous avons construit par points quelques courbes de décomposition qui ont fait ressortir, outre l'influence de la température et de la concentration en dithionite, le rôle essentiel joué par le pH et la teneur en SO_2 du milieu.

Nous avons d'abord constaté que pour des durées inférieures à 6 heures, ce qui était le cas dans la presque totalité de nos essais, les solutions de pH égal ou supérieur à 7 étaient pratiquement stables, que ce pH soit assuré par la présence d'alcali libre ou imposé par un mélange tampon. Par exemple, le titre d'une solution de dithionite à 3 % dans la potasse normale diminuait de moins de 2 % en 6 heures. C'est pourquoi nous ne donnerons dans ce qui suit que les résultats des expériences faites à des pH inférieurs à 7.

Nous avons surtout opéré avec des solutions de

dithionite dans l'eau ou dans un tampon acétique de pH 4,85. Nos principaux résultats sont consignés dans les tableaux numérotés de I à VII, et représentés sur les figures 44 et 45 par les courbes correspondantes. La deuxième colonne de chaque tableau donne le pourcentage de dithionite non décomposé au bout du temps t minutes inscrit en face dans la première colonne.

TABLEAU I

2 g de dithionite à 91 %
70 cm³ d'eau distillée bouillie
Température 25°

2	99,4
10	97,5
15	88,7
20	83,8
40	80,1
60	80,1
90	76,0
150	62,2
243	44,7
840	0,7

TABLEAU II

2 g de dithionite à 91 %
70 cm³ de tampon acétique pH = 4,85
Température 25°

1	99,3
5	83,2
10	76,3
20	73,3
41	71,5
60	69,7
246	59,8
840	43,0

TABLEAU III

2 g de dithionite à 91 %
70 cm³ d'eau distillée bouillie
Température 16°

2	99,5
15	98,1
30	93,7
60	88,8
120	86,2
240	82,1
360	81,4
600	70,3

TABLEAU IV

8 g de dithionite à 91 %
70 cm³ d'eau distillée bouillie
Température 16°

32	97,5
60	96,1
140	93,7
230	90
315	86,8
580	75,5

TABLEAU V

0,5 g de dithionite à 91 %
70 cm³ d'eau distillée bouillie
Température 16°

15	98,7
30	95,4

TABLEAU VI

2 g de dithionite à 91 %
70 cm³ de tampon acétique pH = 4,85
Température 16°

13	84,6
17	83,6

TABLEAU VII

8 g de dithionite à 91 %
70 cm³ de tampon acétique pH = 4,85
Température 16°

13	88,5
17	87,3

Il est très difficile de comparer nos résultats du point de vue de l'ordre de grandeur des vitesses de décomposition, avec ceux des autres auteurs, qui ont opéré en général à des températures plus élevées et ne tamponnaient par leurs solutions, sauf parfois par le bisulfite de sodium qui exerce une action très particulière. Dans l'ensemble, les vitesses que nous avons mesurées paraissent intermédiaires entre celles trouvées par MEYER d'une part, K. et E. JELINEK d'autre part.

Par ailleurs, l'accélération de la décomposition par l'élévation de la température, signalée par tous les auteurs, ressort nettement de la comparaison des figures 44 et 45 correspondant respectivement à des expériences faites à 25° et 16°.

En ce qui concerne l'influence de la concentration en dithionite, aucune règle générale ne paraît se dégager de nos résultats. Si l'on compare entre elles les courbes VI et VII ou bien III et IV, il semble que les solutions concentrées soient plus stables que les solutions étendues aux températures relativement basses auxquelles nous avons opéré, résultat conforme aux observations de SEYEWETZ et KALMAR. Cependant, la courbe V se trouve située au-dessus de la courbe III, bien qu'elle corresponde à une solution moins concentrée. D'autre part, la forme des courbes variant beaucoup avec la concentration, il n'est pas exclu que deux courbes correspondant à des concentrations différentes puissent se couper. Rien n'est donc systématique en ce domaine.

Ce sont surtout le pH et la teneur en SO₂ de la solution qui nous ont semblé jouer un rôle essentiel pour la détermination de la forme des courbes de décomposition. Il est d'ailleurs très difficile de dissocier l'action de ces deux facteurs, car le bisulfite

qui prend naissance lors de la décomposition du dithionite agit à la fois sur l'un et sur l'autre : d'une part, il accroît la teneur de la solution en SO_2 , d'autre

solution en dithionite, qui allait en décroissant, et les concentrations en thiosulfate et en SO_2 qui allaient en croissant. C'était par conséquent à l'augmenta-

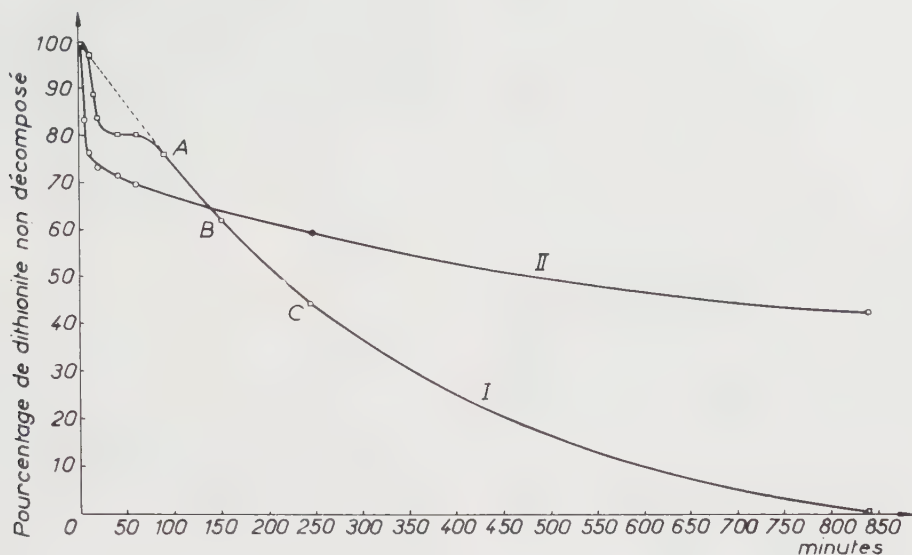


Fig. 44.

part, il a tendance à en augmenter l'acidité, puisque le pH du bisulfite est de l'ordre de 3,5, donc toujours inférieur à celui de la solution. Ce dernier effet ne se

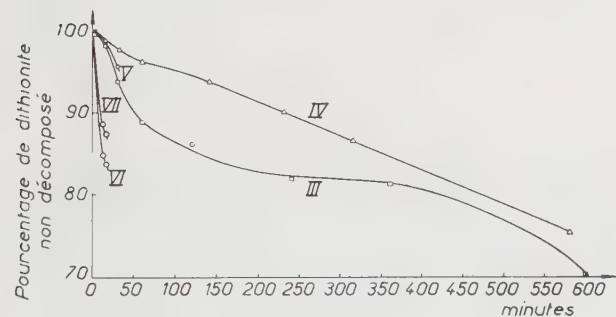


Fig. 45.

manifeste d'ailleurs qu'en milieu non tamponné; c'est pourquoi la forme des courbes est nettement différente suivant que l'on tamponne ou non la solution. Nous exposons ci-dessous nos résultats dans l'un et l'autre cas.

1° Expériences en milieu tamponné.

La solution correspondant à la courbe II de la figure 44 contenait 0,05 mole d'acide acétique et 0,08 mole d'acétate de sodium pour 70 cm^3 ; cette concentration en tampon acétique était suffisante pour que le pH reste pratiquement égal à 4,85 en tous les points de la courbe II. Seules variaient donc, au cours de la décomposition, la concentration de la

solution de l'un de ces deux derniers facteurs qu'il fallait attribuer la brusque diminution de la vitesse de décomposition qui apparaît sur la courbe II lorsque 25 % environ du dithionite a disparu. Pour décider entre les deux, nous avons procédé de la façon suivante :

La courbe II montre qu'il reste, après 40 minutes, 71,5 % de dithionite non décomposé. Nous avons recommencé la même expérience, mais en ajoutant préalablement à la solution une quantité de thiosulfate double de celle que la réaction de décomposition normale produit en 40 minutes. Nous avons trouvé, au bout de 40 minutes, 71,8 % de sel non décomposé. Nous avons recommencé la même expérience en ajoutant préalablement à la solution, sous forme de bisulfite, une quantité de SO_2 double de celle que la réaction de décomposition normale produit en 40 minutes. Bien que l'introduction du bisulfite ait plutôt eu tendance à abaisser le pH de la solution, nous avons trouvé au bout de 40 minutes, 97,9 % de sel non décomposé. La vitesse de décomposition du dithionite ne dépend donc pas de la concentration de la solution en thiosulfate, mais, pour un pH donné, elle diminue considérablement quand la teneur en SO_2 augmente. Cette diminution n'intervient d'ailleurs pas de façon progressive, mais elle se produit assez brusquement pour une certaine teneur en SO_2 .

Nous avons fait quelques essais analogues, mais moins complets, à des pH variés. La forme générale de la courbe de décomposition paraît être la même, quel que soit le pH, mais la teneur en SO_2 assurant

une stabilité relative de la solution paraît être d'autant plus petite que le pH est plus élevé. C'est ce qui ressort du tableau VIII donnant le pourcentage de dithionite non décomposé au bout de 40 minutes dans des milieux de pH variés. Pour chaque pH, la teneur en SO_2 nécessaire pour stabiliser la solution est en effet à peu près proportionnelle à la quantité de dithionite décomposé en 40 minutes, car la brusque diminution de la vitesse de décomposition s'est déjà produite au bout de ce temps dans tous les cas. Le tableau VIII met également en évidence le fait que la décomposition du dithionite est d'autant plus rapide que le pH est plus bas. Cependant, plus le pH est bas, plus la proportion de dithionite décomposé et par conséquent la teneur de la solution en SO_2 sont grandes au bout de 40 minutes; or, l'effet stabilisateur du SO_2 tempère certainement l'accélération de la réaction due à l'abaissement du pH. On ne peut donc déduire du tableau VIII aucun résul-

TABLEAU VIII

2 g de dithionite à 91 %
70 cm³ de solution tamponnée
Température 22°.

pH	% de dithionite non décomposé après 40 minutes
4,85	75
4,9	81,8
5,25	87,5
5,5	90
6,05	91
6,5	98
7	99

tat quantitatif relatif à la variation de la vitesse de décomposition en fonction du pH, pour une teneur en SO_2 constante. Le tableau VIII et la courbe correspondante de la figure 46 nous montrent seulement le sens de cette variation et font ressortir son irrégularité. Il n'est toutefois pas possible de savoir si cette irrégularité est due ou non à une action spécifique des tampons: tampon acétique pour le pH le plus bas, citrique pour les quatre suivants et phosphorique pour les deux plus élevés.

2° Expériences en milieu non tamponné.

Quand on opère en milieu non tamponné, le pH est initialement fixé par le dithionite, d'une part, par le sulfite et le pyrosulfite présents en tant qu'impuretés, d'autre part, ces deux derniers corps fixant également la teneur en SO_2 . A mesure que le dithionite se décompose, sa concentration diminue, et la vitesse de décomposition devrait diminuer de ce fait, mais, par ailleurs, l'abaissement du pH accélère la décomposition, tandis que l'augmentation de la teneur en SO_2 la ralentit; c'est l'antagonisme de ces deux derniers effets qui donne finalement à la courbe

d'absorption, dans chaque cas, son allure particulière. Le brusque ralentissement possible de la décomposition pour une petite augmentation de la teneur en SO_2 à un pH donné, tel qu'il apparaît sur les courbes obtenues en milieu tamponné, et la brusque accélération possible de la décomposition pour une petite diminution du pH, que fait ressortir la courbe de la figure 46, rendent pratiquement impossible

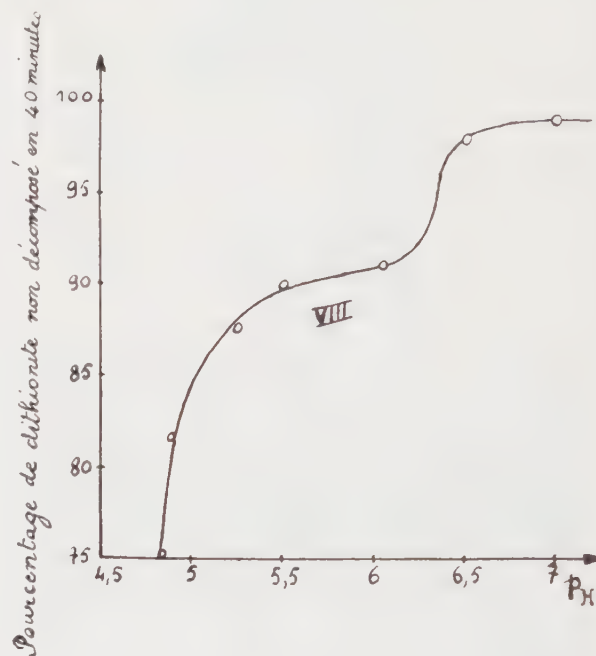


Fig. 46.

toute prévision en ce domaine, mais permettent par contre d'interpréter qualitativement la forme particulière d'une courbe expérimentale telle que la courbe I de la figure 44.

Nous avons suivi, à l'aide du dispositif de la figure 43, les variations en fonction du temps du pH d'une solution de dithionite dans l'eau distillée bouillie à 25°, dans des conditions correspondant à celles de la courbe I. Nous avons constaté que ce pH est de 5,5 aussitôt après la dissolution et qu'il décroît de façon régulière jusqu'à la valeur 5 correspondant au palier de la courbe I. L'interprétation que nous proposons pour l'allure de cette courbe est alors la suivante:

A l'origine, pour le pH 5,5 et la teneur en SO_2 imposée par les impuretés présentes, la décomposition est assez lente. Le pH diminue cependant, et la courbe VIII montre que, dans cette zone, la stabilité du sel décroît très vite avec le pH; d'où la partie rapidement descendante de la courbe I, pendant laquelle la teneur en SO_2 augmente jusqu'à atteindre une valeur permettant de stabiliser la solution au

pH 5. D'après la courbe VIII, le palier de la courbe I devrait correspondre à 85 % de sel décomposé et non à 80 %; cette différence est vraisemblablement due à l'écart de 3° existant entre les températures des deux séries d'expériences. Enfin, le pH continuant à descendre à partir de la valeur 5, la décomposition s'accélère de nouveau, en accord avec la courbe VIII pour devenir à peu près complète en 14 heures.

A 16°, la courbe III présente un aspect analogue, mais la période de ralentissement de la décomposition est à peine décelable sur la courbe IV qui correspond à une solution 4 fois plus concentrée en dithionite.

3° Influence des conditions initiales.

Étant donné l'irrégularité de l'action du pH des solutions et de leur teneur en SO_2 sur la vitesse de décomposition du dithionite, il est à prévoir que, dans le cas des solutions simplement aqueuses, de petites modifications des conditions initiales puissent changer considérablement la forme de la courbe de décomposition tout entière. Une faible augmentation de l'un de ces deux facteurs est en effet susceptible de diminuer nettement la vitesse initiale de décomposition et même de faire en sorte que, pour les différents pH successifs, la teneur en SO_2 soit constamment assez grande pour assurer la stabilité de la solution; la courbe peut ainsi ne plus présenter de brusques variations de la vitesse de décomposition. Sans chercher à vérifier intégralement de telles prévisions, nous nous sommes efforcés d'en prouver la vraisemblance par l'essai suivant, dont le résultat a été tout à fait concluant.

Dans les conditions de l'expérience représentée par la courbe III de la figure 45, il restait, après 100 minutes, 86 % de sel non décomposé. Le pH, aussitôt après la dissolution du sel, était de 5,5, et les impuretés sulfiteuses du dithionite contenaient $8 \cdot 10^{-4}$ mole de SO_2 . Nous avons recommencé la même expérience en ajoutant préalablement à la solution 50 mg de sulfite neutre, soit $4 \cdot 10^{-4}$ mole de SO_2 . Le pH initial était alors de 6,7 et il restait, au bout de 100 minutes, 99,3 % de dithionite non décomposé. L'augmentation importante du pH initial pour un apport aussi faible de sulfite tend à montrer que ce pH est imposé par le mélange sulfite-bisulfite, qui n'existe pourtant qu'en faible proportion par rapport au dithionite. Or, ce mélange fonctionne comme tampon entre les pH 5 et 7. Il est donc probable que le pH de dissolution de différents échantillons de dithionite se trouve toujours compris dans cet intervalle, à l'intérieur duquel, précisément, la stabilité du dithionite peut varier de façon considérable, ainsi que le montre la courbe VIII de la figure 46. Il est donc tout à fait normal que les résultats obtenus par les différents chercheurs, relatifs à la stabilité du dithionite dissous dans l'eau soient aussi

discordants, puisque de très petites différences dans la composition des impuretés accompagnant le dithionite suffisent à expliquer cette discordance, et cela aussi bien pour l'ordre de grandeur des vitesses que pour la forme de la courbe de décomposition.

E. — Discussion.

1° Remarques sur quelques résultats des travaux antérieurs.

a) Les courbes tracées par MEYER, pour les solutions de dithionite dans l'eau, avaient à peu près la même allure que le début de la courbe I de la figure 44, entre l'origine et le point A. Celles de K. et E. JELLINEK, au contraire, avaient une forme régulière, et ressemblaient à la courbe I remplacée par le pointillé entre l'origine et le point A. Cependant, le premier point après l'origine déterminé par ces derniers auteurs correspondait à 69 % de sel décomposé; il ne leur était donc possible de déceler aucune irrégularité dans le début de la courbe.

b) Il paraît difficile d'accorder un grand crédit aux formules établies par différents auteurs pour représenter le phénomène de décomposition des solutions de dithionite dans l'eau: d'une part, l'équation de Meyer n'est que grossièrement vérifiée par des mesures très imprécises, d'autre part, l'équation de K. et E. JELLINEK a été établie dans un intervalle de concentrations beaucoup trop restreint. Si, procédant de façon analogue, nous avons représenté la courbe I par les seuls points A, B, et C, le calcul de la constante $k = \frac{1}{t} \log_e \frac{a}{a-x}$ nous aurait donné les valeurs $k_A = 30,5 \cdot 10^{-4}$, $k_B = 31,5 \cdot 10^{-4}$ et $k_C = 33 \cdot 10^{-4}$ justifiant la loi $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ avec une meilleure précision et dans un intervalle de concentrations plus étendu que ne l'ont fait K. et E. JELLINEK pour la loi $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$. Il est pourtant bien évident que la loi $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ ne représente pas la courbe I tout entière et que la constance approximative de k pour les points A, B et C ne peut être que fortuite.

c) L'action particulière du sulfite neutre et du bisulfite de sodium signalée par SEYEWETZ et KALMAR s'accorde très bien avec nos résultats: pour le sulfite neutre, l'élévation du pH et l'accroissement de la teneur en SO_2 concourent à la stabilisation du dithionite; pour le bisulfite, au contraire, l'influence accélératrice de l'abaissement du pH l'emporte sur l'effet stabilisateur de l'augmentation de la teneur en SO_2 . Cette dernière conclusion est également en accord avec la proportionnalité de la constante de vitesse k

au carré de la concentration en bisulfite trouvée par K. et E. JELLINEK.

d) La conclusion de K. JELLINEK relative à la non influence des produits de décomposition sur la marche de la réaction peut s'expliquer ainsi : la concentration en bisulfite était très grande dans toutes ses expériences, indépendamment de toute décomposition du dithionite et ne pouvait donc varier que très peu en valeur relative du fait de la présence des produits de décomposition.

2° Essai d'interprétation de nos résultats expérimentaux.

C'est un fait bien connu qu'une solution de dithionite de sodium se décompose très rapidement lorsqu'on lui ajoute un acide fort, et l'on admet généralement que le premier stade de cette décomposition est la libération de l'acide dithioneux. Or, nos expériences ont montré que la vitesse de décomposition des solutions neutres ou faiblement acides augmentait rapidement à mesure que le pH diminuait à partir de 7. Il est donc naturel de penser que l'acte primaire de la décomposition est le même dans de telles solutions que dans les solutions fortement acides, autrement dit, que l'acide dithioneux commence par être libéré et que c'est lui qui subit la décomposition dans tous les cas. La première fonction de l'acide dithioneux étant celle d'un acide assez fort, la concentration en acide libre est certainement très petite au pH 7, mais elle s'accroît à mesure que le pH diminue.

Il est généralement admis que l'acide dithioneux est hydrolysé de façon réversible en donnant de l'acide sulfoxylique et de l'acide sulfureux, suivant la réaction :



En faveur de cette hypothèse, on peut citer notamment l'action bien connue du formaldéhyde sur les solutions de dithionite de sodium et l'obtention par SCHOLDER et DENK ⁽³⁴⁾ de sulfoxylate de cobalt par l'action d'un sel de cobalt sur une solution de dithionite de sodium en présence d'ammoniaque. L'action stabilisatrice de l'acide sulfureux sur le dithionite, pour un pH donné de la solution, que nous avons pu mettre en évidence, est en parfait accord avec l'équation précédente, un accroissement de la concentration en acide sulfureux devant faire rétrograder la dissociation de l'acide dithioneux.

Pour la formation de l'acide thiosulfurique au cours de la décomposition de l'acide dithioneux, plusieurs explications ont été proposées. BASSETT et DURRANT ⁽³⁵⁾ admettent un schéma assez complexe dans lequel l'acide thiosulfurique apparaît comme un produit de la réaction entre deux formes isomériques de l'acide dithioneux; ils déduisent de la considération des différents équilibres intervenant

dans leur schéma, que l'acide sulfureux doit accélérer la décomposition de l'acide dithioneux et considèrent que cette conclusion est en accord avec le résultat de K. et E. JELLINEK sur la proportionnalité de la constante de vitesse de l'équation de décomposition au carré de la concentration en bisulfite. Nous avons déjà montré que ce résultat devait être expliqué, non par une action spécifique du bisulfite, mais par une diminution du pH du milieu. L'interprétation de BASSETT et DURRANT nous paraît donc erronée. FOERSTER ⁽³⁶⁾ critique également leur schéma et considère que l'acide thiosulfurique prend directement naissance par condensation de l'acide sulfoxylique.



C'est à cette théorie que nous nous rallierons, mais sans admettre la réversibilité de cette condensation, sinon une augmentation de la concentration en thiosulfate devrait déplacer l'équilibre vers la gauche, et, en augmentant la concentration de l'acide sulfoxylique, faire rétrograder l'hydrolyse de l'acide dithioneux. Or, nos expériences ont montré qu'il n'en était rien.

Nous sommes donc finalement conduits à admettre comme schéma de la décomposition de l'acide dithioneux libre existant dans les solutions neutres ou faiblement acides de dithionite de sodium :



Ce schéma ne doit être considéré que comme une première approximation du mécanisme de la réaction. Il ne suffit pas à rendre compte de la complexité du phénomène telle qu'elle ressort de nos expériences; il ne peut par exemple expliquer l'irrégularité de l'influence du pH du milieu et de sa teneur en SO_2 . Nous l'avons cependant conservé parce qu'il permet d'interpréter simplement nos principaux résultats. Il est d'autre part en parfait accord avec un important mémoire de SCHOLDER et DENK ⁽³⁷⁾.

F. — Utilisation des résultats précédents pour la réalisation et l'interprétation des expériences d'oxydation.

Nous avons adopté un mode opératoire permettant de fixer à 15 minutes, dans toutes nos expériences, l'intervalle de temps qui sépare l'instant de la dissolution de celui du déclenchement de la réaction d'oxydation. D'autre part, nous avons toujours opéré à une température au plus égale à 25°. Dans ces conditions, nous étions assurés, dans toutes les expériences pour lesquelles le pH initial de la solution était au moins égal à 6,5, c'est-à-dire la très

grosse majorité, que la proportion de dithionite décomposée en 15 minutes n'excédait pas 0,5 %. Dans les expériences faites à des pH compris entre 6,5 et 4,85, il nous suffisait de déterminer la courbe de décomposition au voisinage du temps $t = 15$ minutes, comme nous l'avons fait par exemple pour les courbes VI et VII de la figure 45, pour connaître la composition de la solution au début de l'oxydation. Nous n'avions aucun intérêt à stabiliser ces solutions par une addition préalable de sulfite puisque nous aurions dû en ajouter une quantité au moins égale à celle résultant de la décomposition du dithionite en 15 minutes.

Enfin, nous avons fait de nombreuses expériences avec des solutions de dithionite dans l'eau distillée bouillie, toujours à 16° pour éviter de trop fortes tensions de vapeur d'anhydride sulfureux. Dans ces conditions, l'ensemble des courbes III, IV, et V de la figure 45 montre que la proportion de sel décomposé en 15 minutes est inférieure à 2 %, quelle que soit la concentration de la solution en dithionite. Il est donc très facile d'en tenir compte.

EXPÉRIENCES D'OXYDATION

I. — Quantités totales d'oxygène absorbées.

A. — Travaux antérieurs.

1° Résultats.

Aussitôt après la découverte du dithionite de sodium, SCHÜTZENBERGER ⁽³¹⁾ observa qu'une solution aqueuse très étendue, froide et légèrement acide de ce produit absorbait exactement 2 atomes d'oxygène par molécule de sel et il en déduisit une méthode de dosage de l'oxygène dissous dans l'eau. Cependant, KÖNIG et KRAUCH ⁽³²⁾, étudiant ce dosage de façon précise, trouvèrent que la méthode de SCHÜTZENBERGER donnait des résultats peu reproductibles et toujours faux, chaque molécule de dithionite absorbant en réalité un nombre N d'atomes d'oxygène variant de 1 à 2 selon les expériences.

ENGLER ⁽⁴⁰⁾ admettait, comme SCHÜTZENBERGER, que chaque molécule de dithionite absorbait 2 atomes d'oxygène, FRANZEN ⁽⁴¹⁾ estimait qu'elle n'en absorbait qu'un seul, mais les affirmations de ces deux auteurs ne reposaient sur aucun travail expérimental nouveau.

C'est MEYER ⁽³²⁾ qui, le premier, mesura avec soin les quantités d'oxygène absorbées par des solutions de dithionite moyennement concentrées. Il trouva pour N des valeurs comprises entre 1,52 et 1,97, ce nombre dépendant de la dilution et de la température, ainsi que de facteurs inconnus, car ses résultats n'étaient pas bien reproductibles.

BASSETT et DURRANT ⁽³⁵⁾ ont repris la question en discutant simplement les résultats de MEYER et ils ont admis que N serait toujours égal à 2 si le dithionite n'était pas hydrolysé par les acides prenant naissance au cours de l'oxydation.

Enfin, NICLOUX ⁽⁴²⁾, opérant dans des conditions analogues à celles de SCHÜTZENBERGER, puis, plus tard, FUJINAWA ⁽⁴³⁾, pour des solutions moyennement concentrées, ont trouvé tous les deux que N était exactement égal à 2.

2° Discussion.

Il n'est pas possible de déduire avec certitude une valeur de N de l'ensemble des travaux que nous venons de citer. Il se peut d'ailleurs que N dépende des conditions opératoires. Si l'on ne tient compte que des mémoires reposant sur un travail expérimental de l'auteur, on voit qu'il y a désaccord, dans le cas des solutions très étendues, entre SCHÜTZENBERGER et NICLOUX d'une part, KÖNIG et KRAUCH de l'autre, dans le cas des solutions moyennement concentrées, entre MEYER et FUJINAWA. Ces deux derniers auteurs, dont les expériences sont les plus proches des nôtres, suivaient cependant des modes opératoires très différents de celui que nous avons décrit. FUJINAWA agitait séparément les phases liquide et gazeuse sans briser leur surface de séparation et ses expériences duraient plusieurs heures. MEYER secouait simplement un flacon contenant la solution et de l'air, et sa technique semble présenter de nombreux points douteux qui suffisent à expliquer l'irrégularité de ses résultats.

Devant des données aussi discordantes, les ouvrages didactiques eux-mêmes ne sont pas toujours affirmatifs. Ils admettent cependant le plus souvent que la quantité d'oxygène absorbée est de 2 atomes par molécule de dithionite. C'est ce que nous appellerons dans ce qui suit la limite théorique d'absorption λ .

B. — Expériences personnelles.

1° Limite intermédiaire. Limite définitive.

Anticipant sur la suite de l'exposé, nous signalons d'abord un caractère commun à toutes les courbes d'absorption : dans chaque expérience, la quantité d'oxygène absorbée atteint, après quelques dizaines de secondes, une valeur l que nous appellerons limite intermédiaire, puis la vitesse d'absorption diminue brusquement et la limite définitive L n'est atteinte qu'après un temps de l'ordre de 10 minutes. Les courbes ont donc exactement la même allure générale que dans le cas des solutions cobalteuses, et nous avons déterminé les limites intermédiaire et définitive exactement de la même manière, chaque fois que la capacité de notre appareil de mesure le permettait. La figure 47 est un exemple de courbe

présentant une limite intermédiaire nettement définie. Dans de nombreux cas, il n'en était pas ainsi; nous expliquerons plus loin pour quelles raisons.

2° Reproductibilité des résultats.

Sauf pendant la période préliminaire de mise au point de notre mode opératoire, les limites, tant intermédiaire que définitive, obtenues avec une solution de composition donnée, lorsqu'elles étaient nettement définies, ne différaient pas de plus de 2 % d'une expérience à l'autre, même pour des expériences faites à des époques très éloignées. On peut donc considérer la reproductibilité des résultats comme excellente.

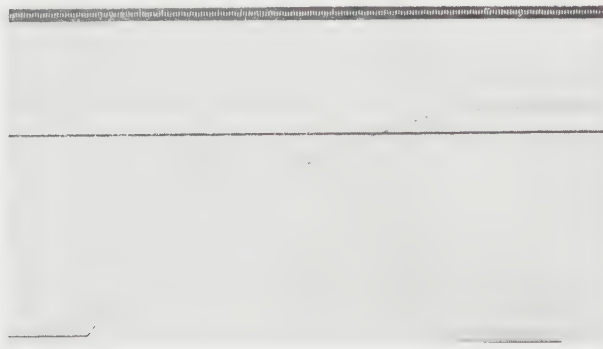


Fig. 47.

3° Tension de vapeur des solutions.

Nous avons tenu compte de la vapeur d'eau saturant l'atmosphère au-dessus de la solution, pour ramener les volumes d'oxygène absorbés à 0° sous 760 mm de mercure, exactement de la même manière que dans le cas des solutions cobalteuses. Les différentes substances entrant, à côté du dithionite, dans la composition des solutions oxydables, telles que la soude, la potasse, les tampons acétique, phosphorique, borique ou citrique, ne créaient dans aucun cas de tension de vapeur supplémentaire. Par contre, l'acide sulfureux prenant naissance du fait de l'oxydation du dithionite augmentait la concentration en SO_2 de la solution et tendait à en abaisser le pH à mesure que la réaction avançait; il pouvait en résulter, dans certains cas, une tension de vapeur d'anhydride sulfureux importante et très difficile à évaluer avec précision. Nous avons atténué cette cause d'erreur en opérant, dans la presque totalité de nos expériences, à une température relativement basse : 16°. Cependant, le seul moyen de la supprimer complètement consistait à maintenir le pH de la solution suffisamment élevé. Quelques mesures grossières nous ont montré que la tension de vapeur d'anhydride sulfureux pouvait être considérée comme pratiquement nulle tant que le pH de la solution restait supérieur à 6, donc pour les expériences

faites en milieu franchement alcalin ou en tampon borique, et qu'elle demeurait inférieure à 5 cm d'eau tant que le pH restait supérieur à 4,5, ce qui était le cas pour toutes les expériences faites en tampon acétique, citrique ou phosphorique (la correction à faire sur le volume total d'oxygène absorbé ne dépassait pas alors 2 à 3 cm^3). Par contre, lorsque la solution ne contenait que le dithionite accompagné ou non d'une quantité d'alcali nettement insuffisante pour neutraliser l'acide sulfureux formé, la tension de vapeur de l'anhydride sulfureux pouvait atteindre, en fin de réaction, une valeur trop importante pour qu'il soit possible de déterminer avec précision les limites intermédiaire et définitive.

4° Oxydation du sulfite de sodium.

L'oxydation du dithionite donne naissance à du sulfite de sodium, dont la vitesse d'oxydation, bien que très inférieure à celle du dithionite, peut cependant devenir dans certaines conditions nettement appréciable. Le début des courbes d'oxydation ne peut être affecté par la présence du sulfite, dont la concentration initiale est très faible, à moins que l'on en ait ajouté préalablement à la solution. Par contre, lorsqu'on approche de la limite intermédiaire, la concentration en sulfite peut devenir beaucoup plus grande que celle en dithionite; l'oxydation du sulfite peut alors constituer le phénomène principal, de sorte que la limite intermédiaire se trouve très mal définie et que la limite définitive perd toute signification. REINDERS et VLÈS (44) ont montré que le sulfite ne s'oxyde avec une vitesse appréciable qu'à l'intérieur de la zone de pH 4-13, la vitesse d'oxydation passant par un maximum pour le pH 10. C'est donc l'évolution du pH de la solution au cours de la réaction qui déterminait, dans chaque expérience, la vitesse d'oxydation du sulfite.

En fait, sauf dans quelques expériences anormales signalées à la fin de ce paragraphe, nous n'avons observé aucune oxydation du sulfite lorsque nous oxydions des solutions de dithionite contenant un gros excès d'alcali par rapport à la quantité nécessaire pour transformer en sulfite neutre tout l'acide sulfureux formé (à raison d'une molécule d'acide sulfureux par molécule de dithionite): les limites intermédiaire et définitive étaient alors très bien définies et une agitation supplémentaire de la solution au contact de l'oxygène pendant 10 minutes ne provoquait aucune absorption. Par contre, lorsque la quantité d'alcali ajoutée à la solution était à peine suffisante pour neutraliser tout l'acide sulfureux formé et que, de ce fait, le pH devenait nettement inférieur à 13 avant la limite intermédiaire, le sulfite s'oxydait alors de façon très sensible et la courbe était nettement inclinée sur l'axe des abscisses, après le coude qui aurait dû marquer la limite intermédiaire. C'est ainsi que dans l'expérience représentée par la

courbe de la figure 48, la quantité totale d'oxygène absorbée a atteint 1,48 fois la limite théorique, soit 3 atomes d'oxygène par molécule de dithionite, après

suffisamment vite pour rendre illusoire toute interprétation de la limite définitive. Avec notre tampon citrique, le pH passait de 5,3 à 4,8 au cours de la

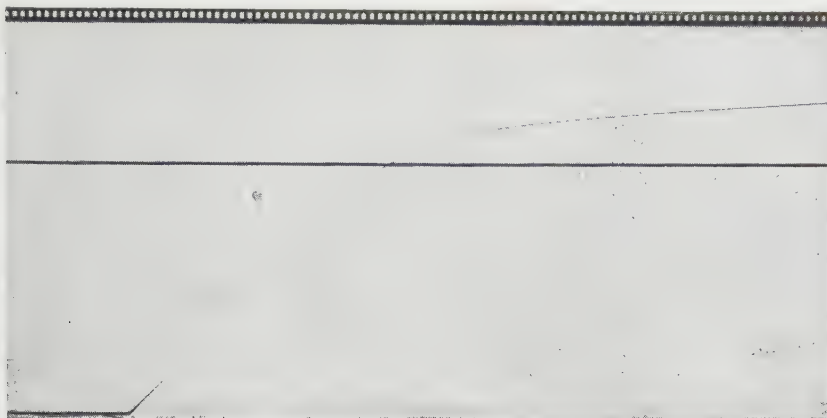


Fig. 48.

20 minutes d'agitation supplémentaire; presque tout le sulfite était alors transformé en sulfate. Sur la courbe de la figure 49 correspondant à une expérience faite avec une solution contenant insuffisamment d'alcali pour neutraliser l'acide sulfureux formé,

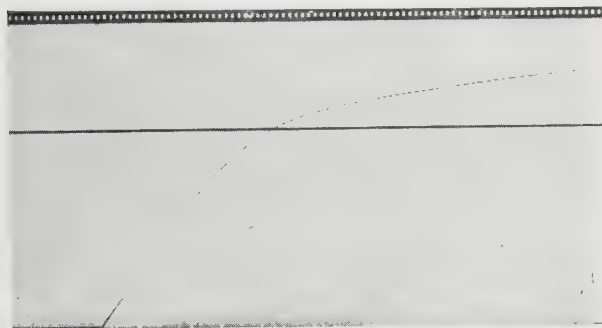


Fig. 49.

et à laquelle nous avons préalablement ajouté une quantité importante de sulfite de sodium, la limite intermédiaire a complètement disparu. D'une façon générale, dans les expériences faites avec des solutions contenant trop peu d'alcali pour neutraliser l'acide sulfureux formé, le sulfite s'oxydait toujours plus ou moins, et la quantité totale d'oxygène absorbée était généralement comprise entre 1 et 1,5 fois la limite théorique. Cependant, lorsque la solution ne contenait que le dithionite dissous dans l'eau, le pH qui était de 5,2 au début de l'expérience d'oxydation diminuait rapidement et le sulfite ne s'oxydait pas de façon appréciable.

Lorsque nous opérions en milieu tamponné, le comportement du sulfite dépendait évidemment du pH imposé. Avec les tampons borique ou phosphorique (pH maintenu entre 11 et 5), le sulfite s'oxydait

réaction et la vitesse d'oxydation du sulfite était déjà beaucoup plus faible. Enfin, le pH variant de 4,8 à 4,6 en tampon acétique, le sulfite ne s'oxydait plus de façon sensible. Tous ces faits ont été établis par des expériences comparatives faites avec des solutions tamponnées auxquelles nous ajoutions initialement des quantités plus ou moins importantes de sulfite de sodium.

L'oxydation du sulfite étant ralentie ou accélérée par un grand nombre de substances, nous avons voulu voir dans quelle mesure ces actions catalytiques pouvaient s'exercer au cours de nos expériences d'oxydation de dithionite. Nous avons d'abord repris l'expérience représentée par la courbe de la figure 48, mais avec une solution $\frac{1}{20}$ moléculaire en

mannite : le sulfite s'est oxydé beaucoup moins vite, assez rapidement toutefois pour gêner encore l'étude de l'oxydation du dithionite. Nous avons ensuite repris la même expérience, mais en ajoutant cette fois, à la solution, un sel de cobalt qui est un catalyseur très actif de l'oxydation du sulfite : aucun effet catalytique sensible n'a pu être observé. Ce dernier résultat est étonnant, mais il est bien connu que l'oxydation du sulfite de sodium est un phénomène complexe et capricieux qui, de plus, devait très probablement être influencé, dans nos expériences, par la présence du dithionite. Le fait très curieux suivant, que nous avons observé fortuitement, en est d'ailleurs la preuve.

Au cours d'une série d'expériences faites en milieu fortement alcalin et dans lesquelles le sulfite ne s'oxydait pas du tout, nous avons oxydé une solution composée de 0,15 g de dithionite et 1,57 g de sulfite dissous dans 70 cm³ de potasse normale. Nous avons obtenu la courbe de la figure 50. Le pH étant à peu près de 14, le sulfite n'aurait pas dû s'oxyder

En fait, la courbe est normale jusqu'à la limite intermédiaire, puis, sans raison apparente, la sulfite commence à s'oxyder; nous avons suivi pendant



Fig. 50.

quelque temps au manomètre cette oxydation, dont la vitesse a atteint plus de 1 cm³/s pour décroître ensuite. Ce déclenchement inattendu de l'oxydation du sulfite s'est reproduit de la même manière pendant plusieurs expériences consécutives. Nous avons pu faire cesser ce phénomène en laissant les parois du réacteur pendant plusieurs heures au contact d'une solution de potasse très concentrée; les expériences suivantes sont redevenues tout à fait normales.

Il est intéressant de noter qu'aucun des auteurs dont nous avons cité les mémoires ne paraît avoir envisagé l'éventualité d'une oxydation du sulfite au cours de ses expériences.

5° Résultats expérimentaux.

Les expériences faites avec des solutions contenant suffisamment d'alcali pour que le pH demeure supérieur à 13 pendant toute la durée de la réaction étaient les seules pour lesquelles nous étions certains d'éviter les erreurs causées par la tension de vapeur de l'anhydride sulfureux et l'oxydation du sulfite (sauf dans les quelques cas anormaux que nous venons de citer). Ces expériences ont été faites avec des solutions contenant, dans 70 cm³, soit 0,03, soit 0,05, soit 0,07 mole de soude ou de potasse. La capacité de notre appareil de mesure des volumes ne nous permettait pas de déterminer la limite définitive d'absorption L de solutions dont la concentration c en dithionite, exprimée en $\frac{1}{100}$ de mole pour 70 cm³, était supérieure à 1. Si l'on ne tient compte que des expériences pour lesquelles c était égal à 1 ou 0,5, nos résultats ont été remarquablement constants. Nous avons trouvé, pour la moyenne de 28 expériences :

$$R_i = \frac{l}{\lambda} = 0,815 \quad R_D = \frac{L}{\lambda} = 0,912$$

L'écart moyen entre ces nombres et les valeurs particulières de chaque expérience était de 1 % seulement. L'adjonction à la solution de mannite ou de sel de cobalt ou encore de 3 g de sulfite de

sodium n'a pas modifié les valeurs précédentes. L'élévation de la température de 16 à 25° est également demeurée sans effet. Par contre, une expérience faite en présence d'anthraquinone β sulfonate de sodium, qui est un catalyseur d'oxydation du dithionite, nous a donné

$$R_i = 0,872 \quad R_D = 0,951$$

La précision des mesures diminuait évidemment avec la concentration de la solution en dithionite. Cependant, avec $c = 0,38$, $c = 0,25$ et $c = 0,15$, nous avons toujours trouvé des valeurs de R_i et R_D égales respectivement à 0,815 et 0,912, aux erreurs expérimentales près (pouvant atteindre 5 % pour $c = 0,15$).

Toutes les expériences faites en tampon acétique, dans lesquelles le sulfite ne s'oxydait pratiquement pas et la tension de vapeur de l'anhydride sulfureux était négligeable, nous ont donné des valeurs de R_i et R_D différant de moins de 2 % de celles obtenues en milieu fortement alcalin. Le pH ne semble donc jouer là aucun rôle.

Dans les expériences faites en tampon citrique, borique ou phosphorique, l'oxydation du sulfite ne permettait pas de déterminer R_D . En tampon citrique ou borique, R_i était encore voisin de 0,815; par contre, 21 expériences en tampon phosphorique nous ont donné $R_i = 0,76 \pm 0,01$.

L'oxydation du sulfite empêchait évidemment toute détermination des limites lorsque la solution contenait une quantité d'alcali à peine suffisante pour neutraliser tout l'acide sulfureux formé.

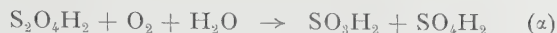
Enfin, dans les expériences faites avec des solutions purement aqueuses de dithionite, la tension de vapeur de l'anhydride sulfureux ne permettait pas de connaître R_i et R_D avec précision, mais les résultats paraissaient peu différents de ceux obtenus en milieu franchement alcalin.

II. — Produits de la réaction.

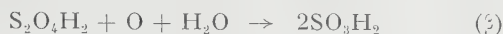
A. — Travaux antérieurs.

Il suffit d'un atome d'oxygène par molécule de dithionite pour transformer tout celui-ci en sulfite. Or, l'oxydation du dithionite par l'oxygène libre en absorbe toujours davantage. Les premiers auteurs admettaient que l'oxygène supplémentaire servait à la formation d'eau oxygénée ou bien d'un peroxyde. Cependant, aucune de ces hypothèses n'a pu recevoir de confirmation expérimentale, et il a été reconnu par la suite que les produits de la réaction étaient uniquement le sulfite et le sulfate. NICLOUX trouve évidemment que le sulfite et le sulfate se forment en proportions équimoléculaires, tandis que MEYER considère que la majeure partie de la réaction se

produit conformément à l'équation.



mais qu'une partie du dithionite s'oxyde suivant l'équation



Enfin, BASSETT et DURRANT estiment que tout le dithionite qui n'est pas hydrolysé par l'acide sulfureux formé au cours de la réaction s'oxyde conformément à l'équation α de MEYER.

B. — *Expériences personnelles.*

La nature des produits de la réaction est évidemment étroitement liée à la limite définitive d'absorption et même à la limite intermédiaire. C'est donc l'interprétation des valeurs que nous avons trouvées pour R_D et R_I qui a guidé nos recherches dans ce domaine. Nous n'avons retenu pour cette discussion que ceux de nos résultats obtenus avec des solutions franchement alcalines, parce qu'ils sont les plus précis et que les mesures faites dans d'autres conditions ne nous ont pas donné de résultats sensiblement différents. Nous chercherons donc à interpréter successivement les valeurs

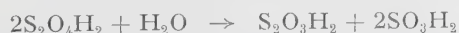
$$R_D = 0,912 \text{ et } R_I = 0,815.$$

1° *Interprétation de la limite définitive.*

La valeur $R_D = 0,912$ est en bon accord avec le schéma de MEYER représentant la réaction par l'ensemble des équations α et β . Il paraît par contre plus difficile d'admettre la conception de BASSETT et DURRANT mettant en cause une hydrolyse partielle du dithionite, puisque ce sel est parfaitement stable en milieu alcalin pendant la durée limitée d'une expérience d'oxydation. Il n'est cependant pas absolument exclu que le dithionite puisse se décomposer partiellement, même en milieu alcalin, cette décomposition étant liée à la réaction d'oxydation elle-même. Nous ne rejetterons donc à priori aucune des deux hypothèses.

Selon la première, celle de MEYER, la différence 8,8 % entre la limite définitive et la limite théorique s'expliquerait par le fait que $8,8 \times 2 = 17,6$ % du dithionite s'oxyderait suivant l'équation β , et 82,4 % suivant l'équation α . L'oxydation de 100 moles d'acide dithioneux donnerait donc 82,4 moles d'acide sulfurique et 117,6 moles d'acide sulfureux.

Conformément à la seconde, 91,2 % du dithionite s'oxyderait suivant l'équation α et 8,8 % se décomposerait selon l'équation



L'oxydation de 100 moles d'acide dithioneux donnerait donc 91,2 moles d'acide sulfurique, 100 moles

d'acide sulfureux et 4,4 moles d'acide thiosulfurique.

Seul, un dosage précis des produits de la réaction pouvait nous permettre de choisir en toute certitude entre ces deux hypothèses. Nous avons évidemment fait cette étude analytique en nous plaçant dans les conditions les plus favorables à la détermination précise de R_I et R_D , donc avec des solutions alcalines normales de dithionite dont la concentration c était voisine de 1.

a) *Dosage de l'acide sulfurique.*

Nous avons jeté la solution oxydée dans l'acide chlorhydrique bouillant, puis, après filtration, avons dosé pondéralement l'ion SO_4^{--} dans le filtrat; il fallait évidemment retrancher du résultat le nombre correspondant à la teneur en sulfate de la solution non oxydée. Pour une expérience dans laquelle λ était égal à 226,6 cm^3 et L à 206,3 cm^3 ($R_D = 0,91$) le calcul donnait comme résultat du dosage 1,934 g de sulfate de baryum suivant la première hypothèse et 2,146 g suivant la seconde. Nous avons obtenu expérimentalement 1,909 g; l'écart avec 2,146 est de 11 % tandis qu'avec 1,934 il n'est que de 1,3 %, c'est-à-dire inférieur aux erreurs expérimentales possibles.

b) *Dosage de l'acide sulfureux.*

Nous avons jeté la solution oxydée dans un excès de solution titrée d'iode contenant suffisamment d'acide chlorhydrique pour assurer une réaction acide au mélange, puis nous avons dosé l'excès d'iode à l'aide d'une solution titrée de thiosulfate. Il fallait évidemment tenir compte du sulfite et du thiosulfate contenus dans la solution oxydable. Pour une expérience dans laquelle λ était égal à 225,7 cm^3 et L à 206,2 cm^3 ($R_D = 0,914$), le calcul donnait 118,1 10^{-4} ion SO_3^{--} suivant la première hypothèse et 100,8 10^{-4} suivant la seconde. Nous avons obtenu expérimentalement 118,1 10^{-4} , résultat en parfait accord avec la première hypothèse.

c) *Dosage de l'acide thiosulfurique.*

Nous avons oxydé une solution faite avec un échantillon de dithionite dans lequel nous avions trouvé 0 % de thiosulfate en appliquant la méthode de dosage par différence de WOLLAK, ce qui prouvait simplement que la teneur en thiosulfate était inférieure à 3,5 %. λ étant égal, pour cette expérience, à 225,8 cm^3 et L à 206,5 cm^3 ($R_D = 0,914$), le calcul donnait, dans la solution oxydée, 0 mole d'acide thiosulfurique selon la première hypothèse et 4,3 10^{-4} selon la seconde. Nous avons dosé l'acide thiosulfurique, dans la solution oxydée, par l'iode en présence du formol, suivant la méthode de WOLLAK, qui, cette fois, était très précise, puisque tout le dithionite avait disparu. Nous en avons trouvé 2,1 10^{-4} mole. Selon la deuxième hypothèse, nous aurions dû en

trouver au moins $4,3 \cdot 10^{-4}$ mole, ce qui n'est pas le cas. Par contre, notre résultat s'accorde très bien avec la première hypothèse : il suffit d'admettre que l'échantillon de dithionite utilisé contenait en réalité 1,7 % de thiosulfate et non pas 0 %, cette différence étant tout à fait compatible avec la précision du dosage par différence de WOLLAK.

d) Conclusion.

Les résultats des dosages du sulfate et du sulfite dans les solutions oxydées sont en excellent accord avec la première hypothèse et obligent à rejeter la seconde. Le résultat du dosage du thiosulfate n'est également compatible qu'avec la première hypothèse. Nous sommes ainsi conduits à adopter la conception de MEYER. Dans ces conditions, le dosage du thiosulfate dans la solution oxydée, par la méthode de WOLLAK, constitue une méthode précise de détermination de la teneur en thiosulfate de l'échantillon initial de dithionite. Il faut évidemment être bien sûr que le dithionite a complètement disparu, et, pour cela, continuer à agiter la solution en présence d'oxygène pendant plusieurs minutes après que toute absorption apparente a cessé.

Comme il n'existe aucun autre procédé satisfaisant de dosage du thiosulfate présent comme impurété dans un échantillon de dithionite, nous avons voulu voir si notre méthode était utilisable sans le secours de notre système d'agitation, par exemple en oxydant le dithionite par un courant d'air prolongé. Toutes les tentatives que nous avons faites dans ce sens nous ont donné des résultats beaucoup trop forts. Cet échec, qui peut expliquer l'irrégularité des résultats de MEYER, montre par ailleurs que nos conclusions ne sont valables que pour les expériences faites dans les conditions que nous avons précisées.

2° Interprétation de la limite intermédiaire.

La conception de MEYER, qui nous a été imposée par l'étude analytique que nous venons d'exposer, permet également d'interpréter l'existence de la limite intermédiaire d'absorption, conformément au schéma suivant.

Une première réaction, très rapide, transforme 82,4 % du dithionite selon l'équation α de MEYER, puis s'arrête lorsque la limite intermédiaire est atteinte. Une seconde réaction, beaucoup plus lente, transforme alors les 17,6 % de dithionite restant, selon l'équation β de MEYER, en absorbant autant d'oxygène que si 8,8 % s'étaient oxydés suivant l'équation α . La limite définitive d'absorption est alors égale à $82,4 + 8,8 = 91,2$ % de la limite théorique. En fait, nous avons trouvé comme valeur moyenne de la limite intermédiaire 81,5 % seulement de la limite théorique au lieu de 82,4 %. Cette petite différence qui est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales possibles peut être attribuée

au fait que la réaction α n'est pas complètement terminée à l'instant où nous mesurons la limite intermédiaire.

Si notre interprétation est correcte, tout le sulfate formé au cours de la réaction doit déjà exister dans la solution dès que la limite intermédiaire est atteinte. C'est ce que nous avons pu vérifier dans une expérience au cours de laquelle nous avons brusquement arrêté l'agitation dès que la limite intermédiaire a été atteinte; nous avons aussitôt jeté la solution dans l'acide chlorhydrique bouillant et dosé le sulfate par la méthode habituelle. Nous avons obtenu 1,888 g de sulfate de baryum, alors que le calcul, basé sur les données $\lambda = 224,7 \text{ cm}^3$, $l = 182 \text{ cm}^3$, $R_t = 0,81$, conduisait à 1,895 g. L'accord était donc excellent.

Un point demeure cependant obscur : pourquoi le dithionite restant en solution ne continuait-il pas à s'oxyder selon la réaction α , après la limite intermédiaire ? Si cette transformation était la seule à se produire pendant la première phase de la réaction, il serait facile de calculer les concentrations C_1 en dithionite et C_2 en sulfite au moment où la limite intermédiaire est atteinte. Nous avons étudié l'oxydation d'une solution ayant exactement cette composition (C_1 , C_2) et nous avons trouvé une vitesse initiale d'oxydation 20 fois plus grande que celle observée dans la réaction normale correspondante, lorsque la limite intermédiaire est atteinte. La réaction α n'est donc pas la seule à intervenir dans la première phase de la réaction. Nous avons alors supposé que la vitesse d'oxydation diminuait brusquement à partir de la limite intermédiaire parce que tout le dithionite avait déjà disparu, et nous avons pu vérifier cette hypothèse de la façon suivante : lorsque la limite intermédiaire a été atteinte, nous avons jeté la solution en cours d'oxydation dans un bécher contenant une quantité connue de ferricyanure de potassium dissoute dans un tampon acétique de pH convenable (comme pour les dosages de contrôle des essais de stabilité), puis nous avons dosé l'excès de ferricyanure à l'aide de dithionite de titre connu. Nous avons ainsi trouvé qu'il restait, à la limite intermédiaire, à peine 1 % du dithionite initial, ce qui correspondait exactement à la petite différence que nous avons notée entre la limite intermédiaire que nous mesurons ($R_t = 0,815$) et celle que nous pouvions calculer à partir de la limite définitive ($R_t = 0,824$). Ce n'est donc certainement plus le dithionite, sous sa forme initiale, qui s'oxyde, après la limite intermédiaire, suivant l'équation β de MEYER.

3° Conclusion.

L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer est tout à fait cohérent, et il impose le schéma de cycle réactionnel suivant.

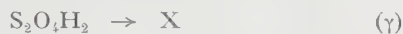
Pendant la première phase de la réaction, 82,4 % du dithionite s'oxyde rapidement suivant l'équation :



Simultanément, 17,6 % du dithionite se transforme en un corps X correspondant au même degré d'oxydation que le dithionite, mais sans action sur le ferricyanure. A partir de la limite intermédiaire, le corps X s'oxyde très lentement suivant l'équation.



La transformation du dithionite en X est nécessairement irréversible, sinon, après la limite intermédiaire, une partie de X reviendrait à l'état de dithionite qui s'oxyderait suivant la réaction α avec formation de sulfate; or, nous avons constaté qu'il ne se formait pas de sulfate après la limite intermédiaire. Il est d'autre part certain que le dithionite ne se transforme pas en X avant le début de la réaction d'oxydation, puisque le dosage du dithionite à l'aide du ferricyanure donne alors des résultats normaux. La transformation



se produit donc en même temps que la réaction α , pendant la première phase de l'oxydation, le rapport des masses de dithionite suivant les chemins α et γ demeurant constamment égal à $\frac{82,4}{17,6}$. Toute modification de ce rapport, due par exemple à une modification du rapport des vitesses des réactions α et γ , entraîne nécessairement une variation de R_1 et R_D ; c'était le cas, en particulier, pour les expériences faites en présence d'anthraquinone β sulfonate de sodium.

III. — Vitesses d'absorption.

A. — Travaux antérieurs.

Trois mémoires seulement sont à signaler :

FIESER ⁽⁴⁵⁾ agitait, par secouage, une solution alcaline de dithionite de sodium au contact de l'air, dans un récipient clos relié à un manomètre. Il lisait la pression à intervalles réguliers, et ses résultats, reproductibles à 5 % près, lui ont permis de construire 4 courbes d'absorption. Cependant, la pression de l'oxygène au-dessus du liquide diminuait constamment pendant la réaction, ce qui rendait ses résultats difficilement exploitables. Il a surtout étudié l'action catalytique de l'anthraquinone β sulfonate de sodium. Il obtenait, dans l'ensemble, des vitesses d'absorption beaucoup moins grandes que celles que nous avons mesurées pour des solutions de même composition.

BASSETT et DURRANT ⁽³⁵⁾ se sont bornés à doser, à

intervalles réguliers, le dithionite restant dans une solution contenant du dithionite et du carbonate de sodium, simplement exposée à l'air, sans agitation. Ils en ont déduit que la réaction était à peu près monomoléculaire, mais on ne peut guère accorder de crédit à des résultats obtenus dans de telles conditions.

Le mémoire le plus important et le plus récent est celui de FUJINAWA ⁽⁴³⁾ qui oxydait, dans un mélange d'oxygène et d'azote dont il maintenait la composition et la pression constantes, des solutions aqueuses de dithionite de sodium plus ou moins concentrées en potasse. Il agitait séparément les phases liquide et gazeuse, sans briser la surface de séparation, de sorte que le phénomène d'absorption était très lent et que ses expériences duraient plusieurs heures. Il a trouvé que les vitesses d'absorption étaient proportionnelles, à chaque instant, à la concentration de la solution en dithionite. Il a ensuite étudié la variation du coefficient de proportionnalité en fonction de la pression partielle de l'oxygène sur la solution et discuté ses résultats dans le cadre de la théorie de HATTA ⁽³⁾. D'autre part, il a reconnu l'existence de deux régimes possibles d'oxydation pour les solutions de dithionite, les vitesses d'absorption, pour une solution de concentration donnée en dithionite, étant 1,7 fois plus grandes en milieu neutre ou faiblement acide qu'en milieu alcalin. Le passage d'un régime à l'autre se ferait, selon lui, pour un pH de l'ordre de 9 correspondant au virage de la phénolphaléine; cependant, certaines données numériques extraites du mémoire de FUJINAWA laissent supposer que ce pH critique est en réalité beaucoup plus élevé; il n'est malheureusement pas possible de le calculer, car l'auteur ne donne pas l'analyse du produit qu'il utilisait, dont le titre en dithionite était seulement de 65,8 %. Cette lacune, d'autant plus grave qu'il s'agissait d'un produit très impur, diminue beaucoup l'intérêt de ce mémoire.

B. — Expériences personnelles.

Dans 70 % de nos expériences, la vitesse d'absorption ne dépassait à aucun moment 40 cm³/s; la photographie permettait donc de déterminer correctement la courbe d'absorption tout entière. Pour les expériences plus rapides, nous sommes parvenus, dans presque tous les cas, à mesurer la vitesse initiale d'absorption, comprise entre 40 cm³/s et 120 cm³/s, avec une précision comparable à celle que permettaient par ailleurs les conditions expérimentales.

Nous signalerons dès maintenant que des expériences comparatives, faites dans les meilleures conditions de reproductibilité, ne nous ont permis, dans aucun cas, de mettre en évidence une influence de la température sur la vitesse d'absorption dans l'inter-

valle 16-25°. C'est d'ailleurs un fait bien connu en analyse des gaz que les solutions de dithionite de sodium absorbent l'oxygène aussi vite à froid qu'à chaud. Nous avons pu vérifier ce fait de façon précise, et c'est pourquoi nous avons opéré par la suite à 16° de façon systématique.

1° Reproductibilité des courbes expérimentales.

Nous avons rencontré les mêmes difficultés avec les solutions de dithionite qu'avec les solutions cobalteuses; nous avons procédé de la même manière pour tenter de les résoudre, et nous sommes parvenus à des résultats, sinon parfaits, du moins sensiblement meilleurs.

Nous n'avons tenu aucun compte des expériences préliminaires faites avec une technique défectueuse. Dans toutes les autres, les parois métalliques entrant en contact avec la solution étaient recouvertes, au début de paraffine, et par la suite, c'est-à-dire pour la très grande majorité, de polystyrol; mais cette précaution n'était pas suffisante pour éliminer l'action des parois, que nous avons dû étudier de façon systématique. Cette étude a été menée de pair avec celle de l'influence de la vitesse d'agitation. Elle a porté uniquement sur la première phase de la réaction, allant jusqu'à la limite intermédiaire, qui correspond à l'absorption des $\frac{9}{10}$ de la quantité totale d'oxygène, la seconde phase étant trop lente pour que nous puissions en étudier la cinétique à l'aide de notre appareil. Nos premiers essais, effectués avec des solutions nettement alcalines, nous ont donné les résultats suivants.

Nous avons d'abord constaté que les vitesses d'absorption augmentaient régulièrement avec la vitesse d'agitation ω et dépendaient beaucoup de l'état de la paroi; mais, plus heureux que dans le cas des solutions cobalteuses, nous sommes parvenus à systématiser grossièrement cette influence. Avant chaque expérience, nous laissions toute la paroi intérieure du réacteur en contact, pendant une heure, avec une solution de pH déterminé variant d'un essai à l'autre, puis nous la lavions à l'eau distillée et la séchions. L'influence du pH de la solution de lavage est apparue considérable: plus ce pH était bas, plus l'absorption était rapide. Nous avons groupé sur la figure 51 quatre courbes mettant en évidence à la fois l'influence du pH de lavage et celle de la vitesse d'agitation. La solution oxydable contenait, dans 70 cm³, 0,01 mole de dithionite de sodium et 0,03 mole de soude. Les caractéristiques des quatre expériences sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Les quatre courbes sont pratiquement confondues à partir du point M. Nous n'avons pas représenté sur la figure les courbes correspondant à trois autres expériences faites avec la même solution, de la soude 0,5 N comme solution de lavage et des valeurs de

Numéro de la courbe	Solution de lavage	ω en tours-minute
I	acide chlorhydrique 0,5 N	4 800
II	acide chlorhydrique 0,5 N	3 900
III	soude 0,5 N	5 300
IV	soude 0,5 N	3 900

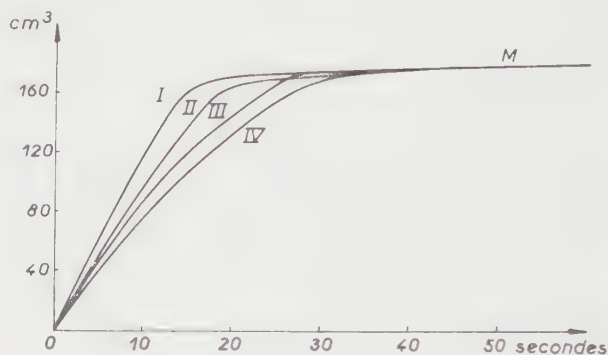


Fig. 51.

ω égales respectivement à 3 000, 2 000 et 1 000; ces courbes s'élèvent de moins en moins vite à l'origine, à mesure que ω décroît, mais elles se raccordent toutes à la partie commune des quatre premières en des points qui s'éloignent de plus en plus vers la droite au delà de M, et qui ont par conséquent des ordonnées de plus en plus grandes. Ceci nous montre que la seule détermination de la limite intermédiaire nous impose déjà une agitation aussi violente que possible.

Il importe de remarquer que le pH de la solution de lavage agit non seulement sur la vitesse initiale d'absorption, mais sur la forme de la courbe tout entière. Avec un lavage alcalin, celle-ci présente une courbure assez régulière et très accentuée, comme sur la figure 47. Au contraire, avec une solution de lavage fortement acide, la courbe présente à partir de l'origine une portion rectiligne qui peut aller presque jusqu'à la limite intermédiaire, comme sur la figure 52.



Fig. 52.

Après de multiples essais, nous avons constaté que nous obtenions les résultats les mieux reproductibles en utilisant pour le lavage une solution aqueuse

à peu près moléculaire de dithionite de sodium, que nous oxydions dans le réacteur lui-même et qui se transformait ainsi en une solution d'acide sulfureux. C'est donc de cette façon que nous avons toujours procédé par la suite. Dans ces conditions, pour une solution oxydable de composition donnée, les courbes obtenues avec une même valeur de ω étaient reproductibles à moins de 5 % près à l'intérieur d'une même série d'expériences, mais les écarts entre les vitesses d'absorption pouvaient atteindre et même quelquefois dépasser 10 % pour deux expériences faites à plusieurs mois d'intervalle. Cela fait ressortir tout l'intérêt qu'il peut y avoir à grouper de nombreuses expériences dans un temps aussi court que possible.

Opérant dans les meilleures conditions de reproductibilité, nous avons constaté, dans toutes les séries d'expériences, sauf une, que les vitesses d'absorption croissaient régulièrement avec ω , sans paraître tendre vers une limite; la déformation affectait d'ailleurs la courbe d'absorption tout entière comme dans le cas des solutions cobalteuses. Cette influence de l'agitation était au moins aussi sensible pour les solutions étendues de dithionite, absorbant lentement l'oxygène, que pour les solutions très concentrées, l'absorbant très vite. Il est remarquable qu'une série exceptionnelle de 26 expériences faites en tampon phosphorique (dont nous donnons plus loin la composition), avec des concentrations c en dithionite allant de 0,5 à 4 centièmes de mole pour 70 cm³, ait donné des courbes non seulement parfaitement reproductibles pour une valeur donnée de ω , mais de plus indépendantes de ω à partir d'une valeur minimum qui paraissait d'autant plus grande que les solutions étaient moins concentrées en dithionite. En particulier, nous avons fait 6 expériences consécutives avec $c = 1,5$ et des valeurs de ω égales successivement à 4 000, 5 000, 3 000, 3 600, 4 700 et 5 500: les courbes correspondant aux valeurs de ω 4 000, 5 000, 4 700 et 5 500 étaient rigoureusement superposables; l'absorption était un peu moins rapide pour $\omega = 3 600$ et surtout pour $\omega = 3 000$. Cette série privilégiée a été interrompue par une 27^e expérience dont le résultat paraissait anormal. Nous avons alors refait un essai avec $c = 1,5$ et $\omega = 4 000$, qui nous a donné une vitesse initiale 10 % plus faible que la valeur précédemment déterminée, et nous avons dû élever ω jusqu'à 5 500 pour retrouver cette valeur. Aucune autre série d'expériences n'a présenté par la suite une telle cohérence et une indépendance aussi complète des résultats par rapport à l'intensité de l'agitation.

Pour avoir des résultats aussi bien reproductibles que possible, nous avons donc fait toutes les expériences suivantes avec $\omega = 5 500$, sauf la dernière série pour laquelle ω a été porté à 6 000 tours-minute. De plus, nous nous sommes astreints, dans la mesure

du possible, à ne comparer entre elles que des courbes d'une même série, de telles courbes étant certainement reproductibles à moins de 5 % près.

2^o Allure générale des courbes.

L'allure générale des courbes est essentiellement caractérisée par l'existence d'une limite intermédiaire sur laquelle nous avons déjà donné tous les renseignements utiles. Quant à la forme exacte de chaque courbe, entre l'origine et la limite intermédiaire, nous savons qu'elle n'est malheureusement pas une caractéristique absolue de la composition de la solution, sauf peut-être pour les expériences de la série privilégiée dont nous avons parlé plus haut. Cependant, comme dans le cas des solutions cobalteuses, la détermination des ordres de la réaction reste à la base d'une étude plus précise.

3^o Ordres de la réaction.

a) Ordre en fonction du temps.

Pour construire les courbes $\log_{10} v = f(\log_{10} c)$, nous avons admis que la concentration en substance oxydable était à chaque instant celle du dithionite qui n'était encore ni oxydé, ni transformé dans le corps X, et qui restait par conséquent susceptible de s'oxyder suivant l'équation α de Meyer.

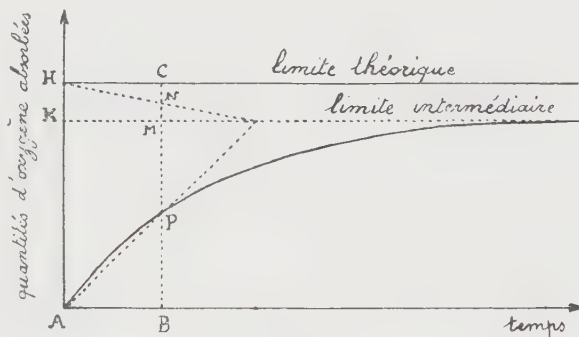


Fig. 53.

Nous avons tracé, sur la figure 53, la partie d'une courbe d'absorption comprise entre l'origine et la limite intermédiaire. La quantité de dithionite existant initialement en solution est représentée par la limite théorique AH, à raison de deux atomes d'oxygène par mole de dithionite. De la même façon, la limite intermédiaire AK représente la quantité de dithionite qui s'oxyde suivant l'équation α pendant la première phase de la réaction, et la longueur KH la quantité de dithionite qui se transforme dans le corps X pendant la même période. Or, l'interprétation de nos résultats sur les limites intermédiaire et définitive nous a conduits à admettre que le rapport des masses de dithionite subissant respectivement

ces deux transformations demeurait constant pendant toute la durée de la réaction; ce rapport est ici égal à $\frac{KH}{AK}$. En un point P quelconque de la courbe d'absorption, BP représente la quantité de dithionite déjà oxydée suivant l'équation α ; CN représente donc, au même instant, la quantité de dithionite déjà transformée en X et par conséquent PN la quantité de dithionite n'ayant encore subi aucune transformation, c'est-à-dire la substance oxydable. La longueur proportionnelle à c qu'il faut utiliser pour construire les courbes $\log_{10} v = f(\log_{10} c)$ est donc PN, ou bien, ce qui est plus pratique, PM qui est proportionnel à PN. Nous avons ainsi été conduits à procéder exactement de la même manière que dans le cas des solutions cobalteuses pour la construction des courbes transformées; toutefois, lorsque la limite intermédiaire était trop grande pour que nous puissions la déterminer directement avec notre appareil de mesure, nous avons admis qu'elle était égale à 0,815 fois la limite théorique.

Nous devons d'abord signaler que les vitesses d'absorption dépendent beaucoup du pH des solutions: l'absorption est, dans l'ensemble, d'autant plus rapide que le pH est plus bas, toutes conditions égales par ailleurs. Nous ne pouvions donc nous attendre à trouver un ordre en fonction du temps que pour les expériences au cours desquelles le pH n'avait pas varié, c'est-à-dire essentiellement les expériences réalisées en milieu fortement alcalin, ou bien en tampon acétique. En fait, pour une vingtaine d'expériences faites en milieu de potasse normale, les points des courbes transformées s'alignent assez bien sur des droites dont le coefficient angulaire est le plus souvent compris entre 0,4 et 0,5.

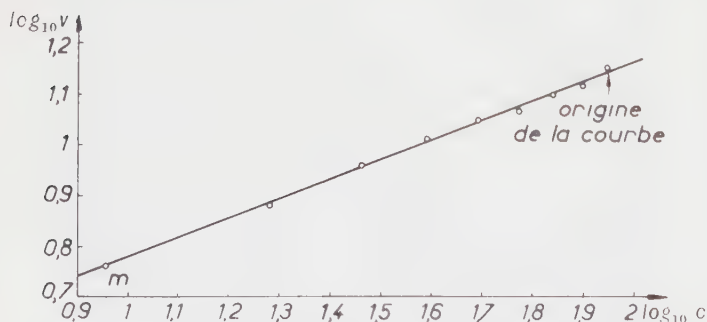


Fig. 54.

La figure 54 est un exemple d'une telle courbe transformée; le point m correspond à une quantité d'oxygène absorbée égale à 90 % de la limite intermédiaire. Cependant, dans la majorité des cas, aussi bien pour les expériences faites en milieu très alcalin que celles faites en tampon acétique, ou phospho-

rique, ou encore simplement dans l'eau, les courbes $\log_{10} v = f(\log_{10} c)$ possèdent une courbure très accentuée et tournent leur concavité vers l'axe des abscisses. Le coefficient angulaire à l'origine de ces courbes transformées est d'ailleurs généralement très faible, ce qui correspond à l'existence d'une portion presque rectiligne à l'origine des courbes d'absorption elles-mêmes. La figure 55 représente une courbe obtenue avec une solution de dithionite dans l'eau, sur laquelle la portion rectiligne initiale est nettement visible.



Fig. 55.

Cette caractéristique commune à un très grand nombre de courbes nous a permis de déterminer par extrapolation, de façon assez précise, de nombreuses vitesses initiales d'absorption, en particulier celles supérieures à 40 cm³/s que nous n'aurions pu connaître autrement, puisque notre appareil ne nous permettait pas d'enregistrer de façon correcte le début des courbes correspondant à des expériences aussi rapides. La figure 56 est un exemple de courbe transformée permettant une telle détermination, pour une expérience faite en tampon phosphorique, avec une concentration en dithionite $c = 2$; B est le premier point qui peut être considéré comme donné exactement par notre appareil de mesure, et la

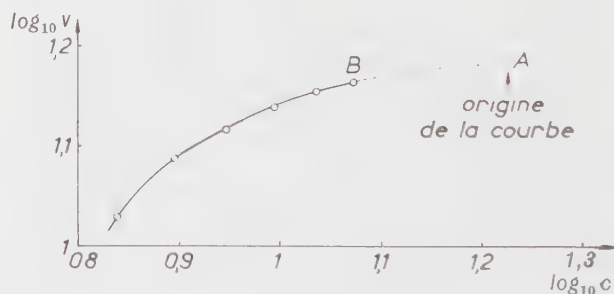


Fig. 56.

quantité d'oxygène absorbée en ce point est déjà égale à 30 % de la limite intermédiaire. La vitesse initiale correspondant au point A est de 71 cm³/s

Pour quelques expériences faites avec des solutions très concentrées en dithionite, la vitesse initiale était très grande et la portion de courbe déformée par l'appareil de mesure très longue. Nous ne pouvions déterminer correctement qu'un seul point, B, de la courbe transformée et toute extrapolation devenait impossible. Nous avons admis, dans de tels cas, que la portion de courbe transformée comprise entre le point connu B et l'origine A était rectiligne, et avait un coefficient angulaire égal à la moyenne des coefficients angulaires mesurés pour la portion correspondante des courbes de la même série obtenues avec des solutions moins concentrées en dithionite.

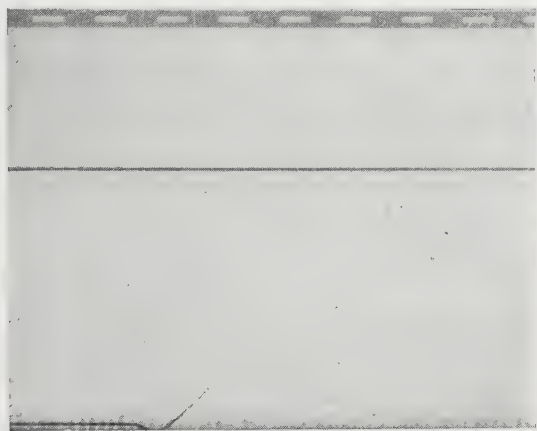


Fig. 57.

Étant donné que ces coefficients angulaires sont toujours très faibles, et que le rapport des concentrations en substance oxydable aux points A et B est voisin de 1, puisqu'il s'agit de solutions très concentrées, la détermination de la vitesse au point A demeurerait cependant assez bonne en valeur relative. C'est ainsi que nous avons déterminé la vitesse initiale d'absorption la plus grande, soit 120 cm³/s, réalisée dans une expérience faite en tampon phosphorique avec une concentration en dithionite $c = 6$, à partir de la courbe représentée sur la figure 57. On remarque sur cette courbe que le ménisque dans le tube A de l'appareil de mesure des vitesses d'absorption a commencé par baisser un peu avant de monter comme il est normal. Ce phénomène, qui ne s'est produit dans aucune autre expérience, était vraisemblablement dû à ce que l'onde de dépression créée par l'absorption brusque de l'oxygène dans le réacteur a atteint le niveau libre dans le tube B avant de l'atteindre dans le tube A.

Il résulte de l'ensemble des résultats que nous venons d'exposer que la réaction n'admet pas d'ordre en fonction du temps, puisque les courbes transformées ne sont généralement pas rectilignes, même quand le pH a été maintenu constant pendant les expériences. L'alignement des points des courbes

transformées que nous avons pu observer dans une vingtaine d'expériences, doit vraisemblablement être considéré comme fortuit. Les courbes transformées nous ont cependant permis de déterminer avec précision un certain nombre de vitesses initiales d'absorption que nous avons pu ensuite utiliser pour la recherche de l'ordre de la réaction en fonction des vitesses initiales.

b) Ordre en fonction des vitesses initiales.

Pour construire une courbe $\log_{10} v_0 = \varphi(\log_{10} c_0)$, nous connaissions les vitesses initiales d'absorption, déterminées comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, et les concentrations initiales en substance oxydable, proportionnelles aux limites théoriques d'absorption λ . Cependant, une courbe $\log_{10} v_0 = \varphi(\log_{10} c_0)$ n'est exploitable que si la concentration de l'oxygène dans la solution est la même pour toutes les expériences, et si le pH du milieu est également le même. Il est relativement facile de satisfaire cette dernière condition. Malheureusement, nous ne pouvions pas plus que dans le cas des solutions cobalteuses déterminer la concentration de l'oxygène dans nos solutions, même en admettant que celles-ci demeuraient saturées pendant toute la durée de la réaction. En effet, les solutions oxydées dans lesquelles il nous aurait fallu mesurer la solubilité de l'oxygène renfermaient toujours une quantité importante de sulfite de sodium, capable de fixer lui-même de façon imprévisible les quantités très faibles d'oxygène que contenait la solution, et nous n'aurions jamais su, à un instant quelconque, si une partie de l'oxygène dissous n'avait pas déjà été consommée par le sulfite. Nous avons également renoncé à l'exploitation des renseignements très incomplets que l'on trouve dans la littérature et qui nous ont seulement permis d'affirmer que la quantité d'oxygène dissoute dans les 70 cm³ de solution oxydée était, dans la plupart des expériences, inférieure à 1 cm³.

Finalement, pour la recherche de l'ordre en fonction des vitesses initiales, nous avons construit trois courbes $\log_{10} v_0 = \varphi(\log_{10} c_0)$, sans tenir compte de l'influence possible des variations de la concentration de la solution en oxygène, mais en ne groupant, pour chaque courbe, que des expériences faites exactement au même pH. Ce faisant, nous nous placions d'ailleurs également dans les conditions les plus favorables pour que la solubilité de l'oxygène varie aussi peu que possible d'une expérience à l'autre, puisque les constituants de la solution, autres que le dithionite, restaient exactement les mêmes. Nous avons réuni dans le tableau I les résultats de 7 expériences faites en tampon phosphorique (pH initial 6,8), dans le tableau II, ceux de 7 expériences faites dans l'eau distillée (pH initial 5,2) et dans le tableau III ceux de 8 expériences faites dans la potasse normale

(pH initial 14). Les vitesses initiales v_0 sont exprimées en cm^3/s , les limites théoriques λ en cm^3 . Une limite théorique de 224 cm^3 correspond à une concentration $c = 1$ de la solution en dithionite (0,01 mole dans 70 cm^3 de solution).

TABLEAU I

v_0	λ
30	113
50	226
56	282
62	338
71	451
108	902
120	1 390

TABLEAU II

v_0	λ
14	58
25	115
33	172
39	228
61	334
63	459
88	923

TABLEAU III

v_0	λ
3,7	59
5,5	87
6,6	117
9,2	232
14	463
37	812
56	1 170
66	1 390

Nous avons reporté sur les figures 58, 59 et 60 les points des courbes transformées correspondant respectivement aux tableaux I, II et III.

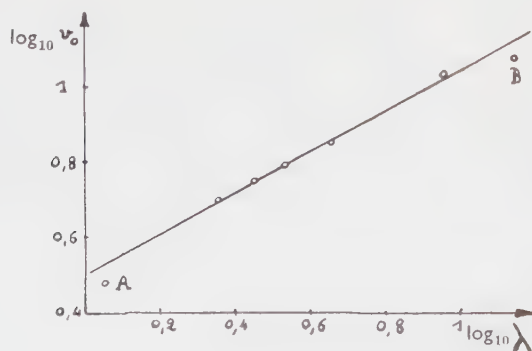


Fig. 58.

Les 5 points de la partie centrale de la courbe 58 peuvent être considérés comme parfaitement ali-

gnés, avec la précision que comportaient nos mesures, sur la droite de coefficient angulaire 0,54. Ils représentent 5 expériences de la série privilégiée réalisée en tampon phosphorique. Le point A, représentant une expérience de cette même série faite avec une solution très peu concentrée en dithionite ($c = 0,5$), se trouve au-dessous de la droite, vraisemblablement parce que la vitesse d'agitation $\omega = 5\,500$ était insuffisante pour maintenir la solution saturée d'oxygène. Quant au point B, correspondant à la courbe de la figure 57, il représente une expérience faite en dehors de la série privilégiée, donc moins bien comparable aux autres.

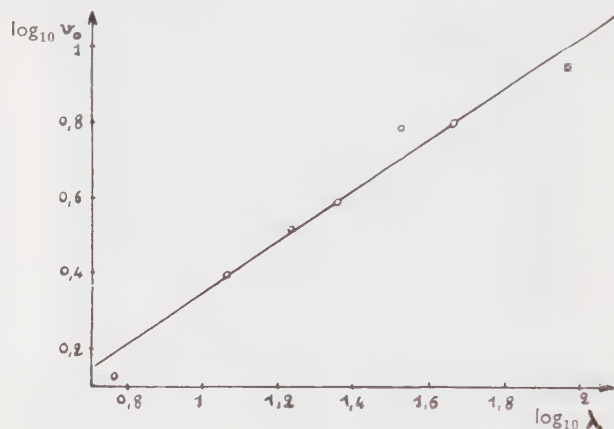


Fig. 59.

La figure 59 est relative à une série bien cohérente d'expériences faites avec des solutions de dithionite dans l'eau distillée; 3 points sur 7 s'écartent légèrement de la droite de coefficient angulaire 0,67.

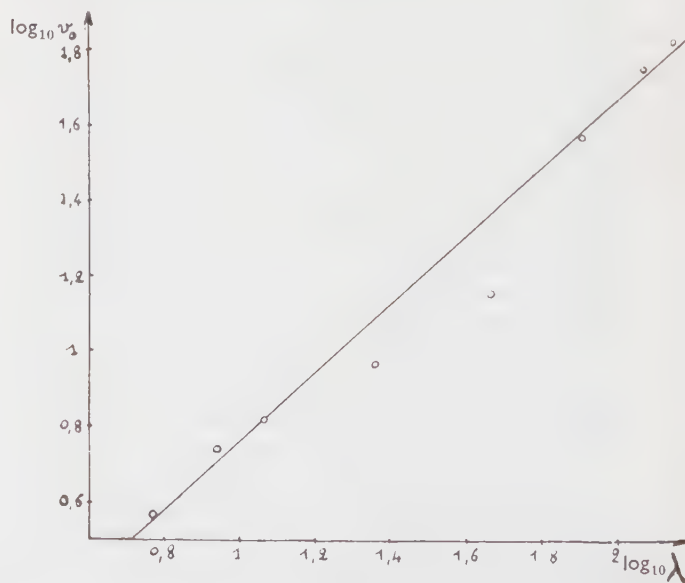


Fig. 60.

Les expériences représentées par les points de la figure 60 faisaient partie d'une longue série réalisée avec des solutions potassiques plus ou moins concentrées. La reproductibilité des résultats était plutôt moins bonne que dans les deux séries précédentes, et 2 points s'écartent notablement de la droite de coefficient angulaire 0,9.

On peut considérer qu'il existe, à l'intérieur de chacune des séries d'expériences que nous venons d'examiner, un ordre en fonction des vitesses initiales. Malheureusement, la valeur de cet ordre varie d'une série à l'autre, de sorte qu'il n'est possible d'en tirer aucune conclusion générale relative au mécanisme de la réaction. Cependant, le fait que les points des courbes transformées sont à peu près alignés nous a permis de résumer très simplement l'ensemble des résultats des tableaux I, II et III à l'aide des trois formules suivantes donnant, pour chaque série, la vitesse initiale d'absorption en cm^3 d'oxygène par seconde et cm^3 de solution, en fonction de la concentration c_0 exprimée en moles de dithionite par litre de solution :

série I	$v_0 = 2c_0^{0,54}$	pour $0,07 < c_0 < 0,89$
série II	$v_0 = 2c_0^{0,67}$	pour $0,04 < c_0 < 0,59$
série III	$v_0 = 0,96c_0^{0,9}$	pour $0,04 < c_0 < 0,89$

4° Influence du pH de la solution.

Les trois tableaux du paragraphe précédent montrent que l'influence du pH de la solution oxydable sur la vitesse initiale d'absorption peut être considérable et de plus que cette influence varie beaucoup avec la concentration de la solution en dithionite, puisque nous avons trouvé des valeurs nettement différentes pour l'ordre de la réaction en fonction des vitesses initiales dans les trois séries d'expériences. Nous avons constaté d'autre part que, pour une concentration donnée en dithionite, la vitesse initiale d'absorption ne variait pas de façon très régulière avec le pH de la solution. Cela n'a rien d'étonnant, car la nécessité d'employer chaque mélange tampon dans sa zone d'efficacité maximum oblige à modifier profondément la composition de la solution quand on veut changer son pH; or, la solubilité de l'oxygène peut changer avec la nature du mélange tampon et il peut même se faire que celui-ci exerce

une action spécifique sur la vitesse d'absorption. Le problème apparaît donc très complexe. Nous en avons abordé l'étude par deux voies différentes. D'abord, nous avons étudié l'influence du pH de façon systématique en mesurant la vitesse initiale d'absorption de différentes solutions également concentrées en dithionite, mais de pH variés. Ensuite, pour éclaircir certains points particuliers, nous avons déterminé les courbes d'absorption tout entières de quelques solutions non tamponnées dont le pH variait, au cours de la réaction, dans un intervalle assez étendu. Ce dernier procédé offrait l'avantage d'un milieu réactionnel de composition fixe et, de plus, nous mettait à l'abri des erreurs dues à l'action irrégulière des parois; par contre, le fait que la concentration de la solution en dithionite variait en même temps que le pH, dont on ne connaissait d'ailleurs pas la propre loi de variation, rendait très délicate l'interprétation des résultats.

Pour l'étude systématique, nous avons effectué deux séries d'expériences avec des solutions ayant toutes la même concentration en dithionite $c = 1$. Dans la première série, les solutions, qui ne contenaient que le dithionite et une quantité variable de potasse, avaient toutes un pH initial très élevé. Nous avons vérifié préalablement que des solutions de même concentration moléculaire en soude et en potasse donnaient pratiquement les mêmes résultats. Ces expériences faisaient partie de la même série que celles du tableau III du paragraphe précédent; nous en donnons les résultats dans le tableau IV ci-dessous.

TABLEAU IV

Solution contenant, dans 70 cm^3	pH initial	pH final	v_0
0,01 $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ + 0,07 KOH	14	13,9	9
0,01 $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ + 0,03 KOH	13,6	13,2	10,5
0,01 $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ + 0,02 KOH	13,5	9 environ	12
0,01 $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ + 0,01 KOH	13,2	6 environ	12,5
0,01 $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ + 0,002 KOH	12,5	4 environ	40

Les vitesses inscrites dans la dernière colonne, exprimées en cm^3/s , se rapportent évidemment aux pH initiaux, et nous n'avons donné les pH existant en fin de réaction qu'à titre indicatif; pour les trois dernières lignes, ces pH étaient d'ailleurs mal définis.

TABLEAU V

Solution contenant, dans 70 cm^3	pH initial	pH final	v_0
0,01 $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ + 0,006 KOH	13	5 environ	10
0,01 $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ + 0,002 KOH	12,5	4 environ	39
0,01 $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ + 0,005 $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$ + 0,01 NaOH	10,8	7,7	12
0,01 $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ + 0,005 $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$	9,5	4 environ	19
0,01 $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ + 0,01 $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ + 0,01 $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$	6,8	5,1	50
0,01 $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ + 0,02 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ + 0,01 HCl	5,3	4,8	47
0,01 $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ +	5,2	3 environ	36
0,01 $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ + 0,08 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ + 0,05 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4,8	4,6	63

nis car le sulfite s'oxydait plus ou moins. Les pH initiaux, trop élevés pour être déterminés à l'électrode de verre, sont des pH calculés. Cependant, la valeur anormalement grande de la vitesse initiale trouvée dans la 5^e expérience nous a incités à déterminer expérimentalement le pH correspondant. Bien que nous n'ayons pu faire une mesure très précise, nous pouvons cependant affirmer que ce pH était nettement supérieur à 12.

La deuxième série d'expériences, couvrant un intervalle de pH beaucoup plus étendu que la première, a été faite quelques mois plus tard. Les résultats, groupés dans le tableau V ci-dessus, ne se raccordent pas parfaitement à ceux du tableau IV. Cependant, la vitesse anormalement élevée obtenue pour le pH 12,5 s'est trouvée confirmée. Tous les pH en gras ont été mesurés à l'électrode de verre, les autres ont été calculés.

La plupart des valeurs de v_0 données dans les tableaux IV et V se sont trouvées grossièrement confirmées par des expériences faites dans d'autres séries. Il ne faut donc pas considérer les irrégularités de l'influence du pH ressortant de ces tableaux comme dues à l'imprécision des mesures ou à la non reproductibilité des résultats, mais plutôt comme inhérentes à la nature même du phénomène étudié. D'une façon générale, la vitesse d'absorption croît à mesure que le pH décroît. Cette variation est à peu près régulière si l'on excepte les expériences faites avec des solutions de dithionite dans l'eau distillée, pour lesquelles la valeur de v_0 est anormalement petite, et surtout celles faites avec des solutions très faiblement potassiques de pH initial 12,5, pour lesquelles la valeur de v_0 est anormalement grande. Le fait que la vitesse est un peu plus grande en tampon phosphorique qu'en tampon citrique peut



Fig. 61.

être dû à des actions spécifiques de ces tampons. L'anomalie essentielle réside donc dans ce résultat tout à fait inattendu : lorsque le pH initial de la solution varie de 13 à 10,8, la vitesse d'ab-

sorption de l'oxygène passe par un maximum très net pour un pH de l'ordre de 12,5. C'est pour préciser ce point très important que nous avons utilisé la seconde méthode d'étude de l'influence du pH.

Dans une première expérience, nous avons oxydé une solution contenant 0,01 mole de dithionite et 0,01 mole de potasse. L'interprétation de la forme de la courbe d'absorption représentée sur la figure 61 est très simple. A mesure que le dithionite s'oxyde, l'acide sulfureux formé neutralise l'alcali libre et le pH diminue progressivement. La vitesse d'absorption, qui était en A de 11,9 cm³/s, croît d'abord lentement à mesure que le pH décroît, malgré la diminution corrélative de la concentration en dithionite, puis elle croît plus rapidement pour un pH voisin de 12,5, passe en M par un maximum de 15,7 cm³/s et décroît ensuite normalement. Ces variations sont bien mises en évidence par la courbe transformée, sur la figure 62. Le point m correspond à une quan-

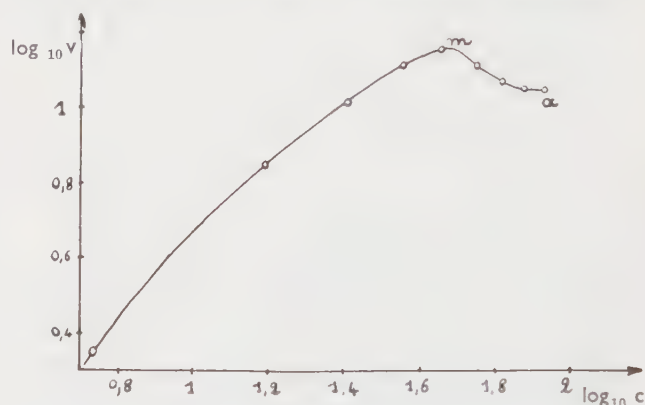


Fig. 62.

tité d'oxygène absorbée égale à 78 cm³; la quantité de potasse neutralisée par l'acide sulfureux formé, à raison de deux moles de potasse par mole de dithionite oxydé, est alors de 0,007 KOH; il reste donc 0,003 mole de potasse libre. Ce résultat est en bon accord avec le fait que nous avons obtenu de grandes vitesses d'absorption, de l'ordre de 40 cm³/s, avec les solutions ne contenant initialement que 0,002 mole de potasse. Cependant, la vitesse d'absorption en M est très inférieure à 40 cm³/s, et cette différence ne peut être due à la seule diminution de la concentration en dithionite. Nous avons pensé qu'il fallait plutôt l'attribuer à la présence en solution du sulfite formé par l'oxydation du dithionite de A en M. Effectivement, nous avons recommencé la même expérience, mais en ajoutant à la solution 0,004 mole de sulfite de sodium : la vitesse d'absorption a gardé à peu près la même valeur initiale, mais elle a diminué régulièrement à partir de l'origine et toute trace de maximum pour un pH de 12,5 avait disparu (fig. 49).

Nous devons donc nous attendre à ce que le maximum soit, au contraire, beaucoup plus accentué si l'ordonnée de M était moins grande, puisque la quantité de sulfite formé en M serait aussi moins grande. Pour le vérifier, nous avons fait une nouvelle expérience en oxydant une solution qui contenait 0,01 mole de dithionite et 0,006 mole de potasse. La courbe de la figure 63, transformée sur la figure 64, confirme tout à fait nos prévisions. La vitesse d'absorption commence par décroître très légèrement de 9,9 cm³/s en A à 8,9 cm³/s en B, puis elle croît très rapidement pour atteindre en M un maximum de 24,3 cm³/s.

La quantité de potasse non neutralisée par l'acide sulfureux formé est de 0,005 mole en B et 0,0005 mole en M, ce qui correspond à un pH un peu plus bas que pour le maximum de la courbe 61. Le fait essentiel est que le maximum est ici beaucoup plus accentué, le rapport des vitesses en M et B étant égal à 2,7. Quelques expériences complémentaires nous ont montré que le maximum était moins net pour les solutions concentrées en dithionite que pour les solutions étendues.

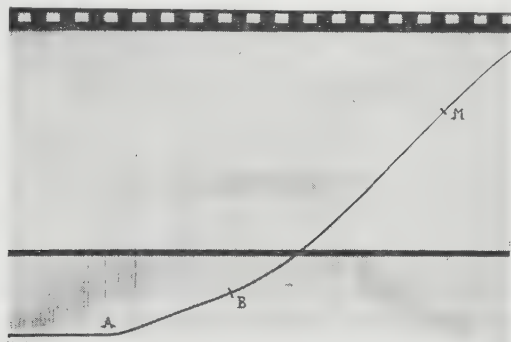


Fig. 63.

Il paraît difficile de déduire de l'ensemble des résultats qui précèdent des conclusions très précises relativement à la position du point M, au pH correspondant et au rapport de la vitesse maximum en M à la vitesse minimum en B ou en A. Il reste cependant établi que la vitesse d'absorption se trouve brusquement multipliée, pour un pH de l'ordre de 12,5, par un coefficient d'autant plus grand que la solution est moins concentrée en dithionite et surtout qu'elle contient moins de sulfite. Ce coefficient devient égal à 4 lorsque la solution ne contient pas d'autre sulfite que celui des impuretés initiales et qu'il n'intervient pas de diminution de la concentration en dithionite, comme le montrent les deux premières lignes du tableau V. Au contraire, le phénomène disparaît complètement lorsque la solution contient une quantité notable de sulfite. Il est important de noter qu'en dehors de cette zone de pH, le sulfite

ne semble pas jouer un rôle important. Aussi bien en solution franchement alcaline qu'en tampon acétique de pH 4,8, l'addition à la solution d'un poids de sulfite égal au poids de dithionite diminue à peine la vitesse initiale d'absorption.

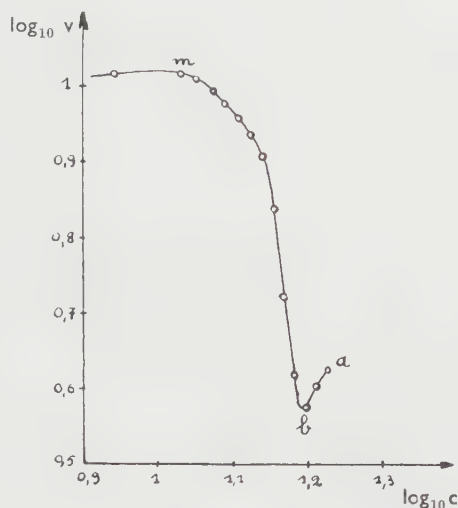


Fig. 64.

Notre étude est loin d'être complète. Les dernières expériences que nous venons de décrire mettent en évidence la croissance rapide de la vitesse d'absorption qui se manifeste quand on passe du pH 13 au pH 12,5, mais elles laissent de côté la diminution très rapide de cette même vitesse qui intervient quand le pH continue à décroître de 12,5 à 10,8. Nous n'avons trouvé aucune explication ni à ce dernier phénomène, ni aux valeurs anormalement basses des vitesses d'absorption des solutions purement aqueuses. Bien des questions restent donc posées, auxquelles nous ne pouvons répondre sans faire de nouvelles expériences.

Quoi qu'il en soit, les influences conjuguées du pH de la solution et de sa teneur en sulfite sur la vitesse d'oxydation du dithionite paraissent jouer un rôle très complexe. Le seul auteur qui ait tenté, avant nous, d'étudier systématiquement l'action du pH sur la vitesse d'oxydation du dithionite, FUJINAWA, l'a fait dans de mauvaises conditions puisque son produit contenait, avant toute oxydation, des quantités importantes de sulfite. Il ne pouvait donc mettre en évidence la variation brusque de vitesse d'oxydation que nous avons constatée pour le pH 12,5. Nous avons déjà dit qu'il était difficile de déduire avec certitude de son mémoire la valeur du pH correspondant au passage de l'un à l'autre des deux régimes d'oxydation dont il a signalé l'existence. Il est donc pratiquement impossible de savoir dans quelle mesure ses résultats sont en accord avec les nôtres.

5° Influence des catalyseurs.

a) Nous avons repris un certain nombre d'expériences en ajoutant à la solution, soit initialement, soit en cours de réaction, une solution de mannite, qui ralentit l'oxydation des sulfites, ou bien une solution de chlorure cobalteux qui l'accélère. Dans aucun cas, nous n'avons constaté de modification de la courbe d'absorption avant la limite intermédiaire. En particulier, le maximum de vitesse apparaissait aussi nettement, pour le pH 12,5, sur les courbes représentant des expériences faites avec des solutions faiblement alcalines.

b) Nous avons observé que l'adjonction à la solution d'une poudre chimiquement inerte, telle que le sulfate de baryum, augmentait régulièrement la vitesse d'absorption de 10 % environ. Il s'agit vraisemblablement là d'un phénomène purement physique.

c) Enfin, nous avons étudié l'action de l'anthraquinone β sulfonate de sodium, signalé par FIESER ⁽⁴⁵⁾ comme étant un excellent catalyseur de l'oxydation du dithionite. L'adjonction de 1,7 g de ce produit à la solution de la première ligne du tableau IV a fait effectivement passer la vitesse initiale d'absorption de 9 à 47 cm³/s, résultat comparable à ceux de FIESER. Cette dernière vitesse est toutefois inférieure à celle obtenue sans catalyseur, en tampon phosphorique, avec une solution de même concentration en dithionite. Ce résultat s'explique aisément si l'on admet, comme FIESER, que le dithionite réduit l'anthraquinone en anthrahydroquinone, qui redonne ensuite l'anthraquinone par absorption d'oxygène libre : il suffit d'admettre que cette double réaction est plus rapide que l'oxydation directe du dithionite en milieu alcalin, mais moins rapide en milieu neutre ou légèrement acide.

6° Influence de la pression de l'oxygène.

Comme dans le cas des solutions cobalteuses, nous avons fait, en remplaçant l'oxygène par de l'air dans le réacteur, quelques expériences dont les résultats sont consignés dans le tableau VI.

étant dues au fait que la pression de l'oxygène diminuait en même temps que la concentration en dithionite.

Quand nous avons divisé la pression de l'oxygène par 5, la vitesse d'absorption a donc été divisée par un coefficient compris entre 3,5 et 4,7. Nos mesures étaient assez précises pour que nous puissions en conclure que la vitesse d'absorption n'est pas exactement proportionnelle à la pression de l'oxygène au-dessus de la solution.

IV. — Discussion.

Nos résultats relatifs aux vitesses d'absorption, bien que plus cohérents que ceux obtenus avec les solutions cobalteuses, présentent cependant les mêmes faiblesses et il n'est pas possible d'en tirer de conclusions précises concernant le mécanisme intime de la réaction. Ils mettent toutefois en évidence le caractère certainement complexe de ce mécanisme et gardent une valeur descriptive dans un domaine où aucune mesure précise n'avait encore été faite.

Comme dans le cas des solutions cobalteuses, ce sont encore les résultats relatifs aux limites d'absorption et à la nature des produits obtenus qui nous ont fourni la base la plus solide pour une ébauche du schéma de la réaction.

Les vitesses d'oxydation des solutions de dithionite, comme leurs vitesses de décomposition, augmentent nettement quand le pH diminue, ce qui peut laisser supposer que, dans les deux cas, les réactions intéressent non pas les sels, mais les acides libres. Cependant, les vitesses d'oxydation sont encore très appréciables pour les solutions fortement alcalines dans lesquelles les acides se trouvent presque entièrement à l'état d'ions. Sans prendre position sur ce point, nous écrirons néanmoins toutes les réactions avec les acides, suivant la convention généralement adoptée par les auteurs qui traitent de ces questions.

Nous avons admis, comme processus primaire de la décomposition de l'acide dithioneux :



TABEAU VI

Solution contenant, dans 70 cm ³	v_0 dans l'oxygène	v_0 dans l'air	$\frac{v_0 \text{ oxygène}}{v_0 \text{ air}}$
0,02 S ₂ O ₄ Na ₂ + 0,01 PO ₄ Na ₃ H + 0,01 PO ₄ H ₂ K.....	77	16,4	4,7
0,06 S ₂ O ₄ Na ₂ + 0,07 KOH	66	16,4	4
0,02 S ₂ O ₄ Na ₂ + 0,07 KOH	14,3	4,1	3,5
0,05 S ₂ O ₄ Na ₂ + 0,23 NaOH	10,3	2,6	4

Les courbes transformées des trois premières expériences étaient presque exactement des droites, ce qui nous a permis de déterminer les vitesses initiales avec précision ; les ordres en fonction du temps étaient respectivement de 2,4 2,8 et 1,5, ces valeurs élevées

Les solutions oxydables doivent donc contenir à la fois de l'acide sulfoxylique et de l'acide sulfureux. Or, ce dernier ne s'oxydait pratiquement pas, au cours de la première phase de la réaction, dans les conditions expérimentales que nous avons adoptées ;

cela ressort de la valeur de la limite intermédiaire, ainsi que des résultats des expériences faites avec des solutions contenant du sulfite préajouté, ou encore de l'absence d'effet de la mannite et des sels de cobalt sur l'allure des courbes d'absorption. L'équation α de MEYER, par laquelle nous avons représenté jusqu'ici l'oxydation du dithionite avant la limite intermédiaire, doit donc s'écrire en réalité :



La première réaction d'oxydation porte par conséquent sur l'acide sulfoxylique et non sur l'acide dithioneux. Il est par suite très vraisemblable que la transformation qui l'accompagne et que nous avons écrite $\text{S}_2\text{O}_4\text{H}_2 \rightarrow \text{X}$ porte en réalité elle aussi sur l'acide sulfoxylique qui se transforme irréversiblement en un isomère sans action sur le ferriocyanure, que nous désignerons symboliquement par (SO_2H_2) .



L'existence de plusieurs formes isomères de l'acide sulfoxylique a d'ailleurs déjà été admise par de nombreux auteurs, notamment SCHOLDER et DENK ⁽³⁴⁾ GOEHRING ⁽⁴⁶⁾, GOEHRING et STAMM ⁽⁴⁷⁾.

A partir de la limite intermédiaire, ce serait donc l'isomère de l'acide sulfoxylique qui s'oxyderait suivant l'équation :



correspondant à l'équation β de MEYER.

D'autre part, étant donné que nous avons vérifié qu'il ne se formait pas de thiosulfate au cours de l'oxydation des solutions de dithionite, nous devons en conclure que la condensation de l'acide sulfoxylique suivant l'équation $2\text{SO}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ ne se produit pas, vraisemblablement parce que les réactions B et C sont beaucoup plus rapides. Cette interprétation est en accord avec le fait que l'oxydation de l'acide dithioneux est beaucoup plus rapide que sa décomposition pour les pH auxquels nous avons opéré.

Le schéma précédent, satisfaisant à bien des égards, est cependant très imparfait. Il n'explique pas, en particulier, le maximum très net de la vitesse d'absorption observé pour un pH de l'ordre de 12,5. L'atténuation ou même la suppression de ce maximum par l'augmentation de la concentration de la solution en acide sulfureux n'est pas non plus expliquée de façon suffisante par la rétrogradation de l'équilibre A, sinon une telle rétrogradation devrait faire sentir son influence pour un pH quelconque, ce qui n'est pas le cas. Le mécanisme réel de la réaction est donc certainement beaucoup plus complexe que celui représenté par l'ensemble des équations A, B, C et D.

DISCUSSION DE NOS RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DU POINT DE VUE DE L'ÉTUDE DES RÉACTIONS ENTRE GAZ ET LIQUIDES

I. — Concentration en oxygène des solutions au cours de l'oxydation.

Nous nous étions proposés de créer des conditions d'agitation permettant de maintenir le liquide saturé de gaz pendant toute la durée de la réaction. Il est intéressant de voir dans quelle mesure nous y sommes parvenus.

Au cours de la série privilégiée d'expériences faites avec des solutions de dithionite de sodium en tampon phosphorique, les courbes d'absorption tout entières étaient bien reproductibles et indépendantes de l'agitation au-dessus d'une certaine valeur de la vitesse d'agitation ω . Nous avons obtenu, en particulier, 4 courbes rigoureusement superposables pour des valeurs de ω allant de 4 000 à 5 500 tours-minute. Le même phénomène a pu être observé à diverses reprises au cours d'autres séries d'expériences, mais c'est dans ce cas que nous avons pu le vérifier avec le plus de certitude et de précision. Pour faciliter l'interprétation de ce résultat, nous allons admettre, comme nous l'avons déjà fait dans l'introduction, en accord avec la plupart des théories classiques du phénomène, que la vitesse d'absorption par unité d'aire A de la surface de contact entre phases est proportionnelle à la différence entre la concentration de saturation c_s de l'oxygène et sa concentration actuelle c . D'où la relation

$$v = kA(c_s - c)$$

le coefficient de proportionnalité k dépendant essentiellement de la composition chimique et de la turbulence du liquide.

Lorsque ω croît de 4 000 à 5 500, le simple aspect de la solution agitée montre de façon indiscutable que l'état de division de celle-ci croît très nettement, donc que A augmente notablement. D'autre part, il est bien évident que le renouvellement de la surface de contact se fait à une cadence accrue et que la turbulence de la phase liquide ne peut qu'augmenter, ces deux facteurs concourant à l'accroissement de k . Le produit kA augmente donc certainement, et, lorsque la courbe d'absorption demeure inchangée, le raisonnement que nous avons développé dans le deuxième paragraphe de l'introduction permet de conclure que c est pratiquement demeuré égal à c_s pendant toute la durée de la réaction.

Nous avons donc atteint, au moins dans une série d'expériences, le but que nous poursuivions, et la vitesse d'absorption que nous mesurions alors à chaque

instant était effectivement la vitesse de réaction entre le dithionite de sodium et l'oxygène dissous dans la solution à sa concentration de saturation. Pourquoi ne sommes-nous pas parvenus à un tel résultat dans un plus grand nombre de cas ?

Il est pourtant certain que l'efficacité de l'agitation, pour une valeur donnée de ω , ne variait pas d'une expérience à l'autre. Or, une vitesse d'agitation de 4 000 tours-minute qui s'était montrée suffisante, dans la série privilégiée, pour maintenir saturée d'oxygène une solution de composition donnée, ne paraissait plus l'être, quelque temps après, dans une nouvelle série d'expériences, pour cette même solution. Seul, l'état des parois du réacteur pouvait avoir changé. C'est donc à une variation de l'action des parois qu'il fallait attribuer la différence d'efficacité apparente de l'agitation, d'une série d'expériences à l'autre, et l'on peut affirmer que, pour $\omega = 4\,000$, la solution était demeurée saturée d'oxygène pendant toute la réaction dans la seconde série d'expériences aussi bien que dans la première. Il est d'ailleurs vraisemblable qu'il en était de même dans la plupart de nos expériences et que l'insuffisance apparente de l'agitation était due en réalité à ce que les parois intervenaient d'autant plus dans le mécanisme de la réaction que le liquide se trouvait renouvelé à leur contact à une cadence plus rapide, et qu'il pouvait en résulter, dans certaines conditions, une augmentation de la vitesse d'absorption, bien que l'état de saturation de la solution en oxygène n'ait pas été modifié. Malheureusement, nous ne sommes pas parvenus à supprimer l'action des parois, ni même à discipliner complètement cette action, et nos résultats sont demeurés irréguliers, malgré l'efficacité de notre système d'agitation qui permettait probablement, dans la plupart des cas, de maintenir les solutions saturées d'oxygène.

II. — Vitesses d'absorption par unité d'aire A.

Il serait intéressant d'avoir un ordre de grandeur des vitesses d'absorption, par cm^2 de surface de contact entre phases, que nous avons obtenues dans le cas où l'agitation était la plus intense ($\omega = 5\,500$). Malheureusement, l'aire A de cette surface est très difficile à apprécier. Quand les 70 cm^3 de liquide restent au repos, $A = 120\text{ cm}^2$. Dès que l'on agite un peu, une partie du liquide forme une mince pellicule, sans cesse renouvelée, qui recouvre entièrement la paroi intérieure du réacteur, ainsi que l'axe et les palettes de l'agitateur, soit au total environ 800 cm^2 . Lorsque l'agitation est très intense, la majeure partie du liquide se trouve à l'état de gouttelettes constamment écrasées et divisées par le choc des palettes. C'est la surface S de contact entre le gaz et toutes ces gouttelettes, dont la valeur reste à chaque instant la même pour une valeur donnée de ω , qu'il est impos-

sible de connaître avec précision. Nous avons essayé d'en déterminer l'ordre de grandeur en supposant que toutes les gouttelettes étaient sphériques et de rayon R, ce qui donne, pour un volume de goutte-

lettes voisin de 50 cm^3 , $S = \frac{150}{R}$. L'état de division du liquide dans des appareils industriels de types voisins a fait l'objet de nombreuses évaluations, et l'on peut considérer comme très probable que R est compris entre 0,02 et 0,2 cm, pour $\omega = 5\,500$; d'où l'on déduit $750\text{ cm}^2 < S < 7\,500\text{ cm}^2$ et, en tenant compte de la pellicule recouvrant la surface intérieure du réacteur: $1\,500\text{ cm}^2 < A < 8\,000\text{ cm}^2$.

La plus grande vitesse d'absorption que nous ayons mesurée, soit $120\text{ cm}^3/\text{s}$, correspond, dans

l'hypothèse précédente, à une vitesse $V = \frac{v}{A}$, évaluée en moles par cm^2 et par seconde, comme le font la plupart des auteurs traitant de ces questions, comprise entre $670 \cdot 10^{-9}$ et $3\,500 \cdot 10^{-9}$. Ces valeurs sont beaucoup plus grandes que celles trouvées par tous les expérimentateurs pour la vitesse d'absorption de l'oxygène pur par l'eau entièrement dégazée, qui ne dépassent pas $30 \cdot 10^{-9}$ (43). Or, pour l'eau entièrement dégazée, c étant nul, $c_\infty - c$ est maximum et par conséquent beaucoup plus grand que dans notre cas; on peut donc en conclure que la valeur du coefficient de proportionnalité k était particulièrement élevée dans nos expériences. Nous avons voulu voir si ce fait était dû à l'intensité de l'agitation que nous avons réalisée ou bien à la nature de nos solutions oxydables.

Nous avons fait 4 expériences spécialement dans ce but, sans agiter le liquide. Nous tournions l'agitateur à la main pour déclencher le mécanisme de mise en contact des deux phases, puis, dès que la solution était tombée dans le réacteur, nous la laissions parfaitement calme. Dans ces conditions, la vitesse d'absorption, assez grande pendant les deux ou trois premières secondes, diminuait très rapidement jusqu'à une valeur v_1 sensiblement constante.

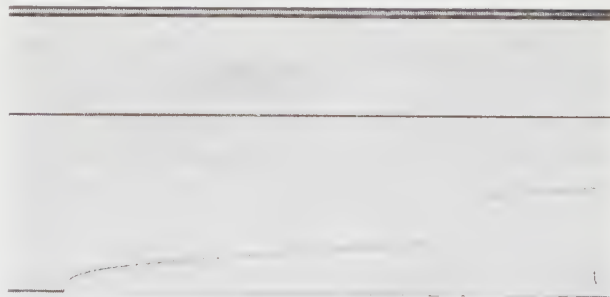


Fig. 65.

Un demi-tour d'agitateur donné à la main suffisait pour briser la surface libre du liquide, et aussitôt

la vitesse d'absorption augmentait brusquement pendant quelques secondes pour reprendre ensuite une valeur v_2 du même ordre que v_1 , mais pouvant toutefois différer notablement de v_1 . La figure 65 représente une courbe obtenue dans de telles conditions. La vitesse initiale de 11 cm³/s tombe à $v_1 = 0,32$, remonte à 10 puis revient à $v_2 = 0,45$. Il n'est donc pas possible de parler de façon précise de vitesse d'absorption pour un liquide non agité, puisque v_2 est sensiblement plus grand que v_1 ; c'était d'ailleurs l'opinion de BECKER ⁽⁴⁹⁾, qui a étudié avec soin de tels phénomènes. Il est néanmoins intéressant de comparer les vitesses d'absorption v_c en liquide calme et v_a en liquide agité ($\omega = 5\,500$) obtenues avec un liquide de même composition. Nous avons groupé dans le tableau ci-dessous les résultats de nos 4 expériences; v_a et v_c sont exprimés en cm³/s pour 70 cm³ de liquide.

v_a	108	71	50	9,2
v_c	0,4	0,25	0,11	0,10
$\frac{v_a}{v_c}$	270	280	450	90

Deux conclusions peuvent être tirées de ces résultats :

1° La vitesse la plus grande que nous ayons mesurée en liquide calme, soit 0,4 cm³/s, correspond à $V = 150 \cdot 10^{-9}$ moles par cm² et par seconde. Elle est environ 5 000 fois plus grande que celle obtenue par BECKER avec de l'eau pure non agitée, et plusieurs fois supérieure à toutes celles déterminées par d'autres auteurs avec de l'eau pure agitée de façon quelconque. Cela prouve de façon indiscutable que le coefficient de proportionnalité k peut être augmenté de façon considérable par la seule présence dans l'eau du sel oxydable. C'est grâce à ce fait qu'il est possible de maintenir saturée de gaz une solution qui est le siège d'une réaction d'oxydation très rapide.

2° L'agitation multiplie l'aire A par un coefficient que nous avons estimé compris entre $\frac{1\,500}{120} = 12$ et $\frac{8\,000}{120} = 66$. Le passage du liquide calme au liquide violemment agité a donc multiplié la vitesse d'absorption V par seconde et cm², par un coefficient compris, pour les 4 expériences précitées, entre les valeurs suivantes :

$\frac{270}{66} = 4$ et $\frac{270}{12} = 22$ pour la première, 4 et 23 pour la seconde, 7 et 38 pour la troisième, 1,3 et 7,5 pour la quatrième. Tous ces coefficients sont très petits par rapport à ceux que l'on peut déduire des expériences de BECKER, dans lesquelles le passage du liquide calme au liquide remué par un agitateur à axe vertical tournant à 1 000 tours-minute sans briser la surface libre, suffisait à multiplier V par

160. Or, notre agitation était incontestablement beaucoup plus efficace que celle de BECKER, notamment parce qu'elle assurait un renouvellement constant de la surface de contact entre phases; elle devait donc multiplier k par un facteur beaucoup plus grand que 160. Pour expliquer son inefficacité apparente, il suffit de faire intervenir l'état de saturation du liquide. Dans les expériences de BECKER, la concentration du gaz dans le liquide demeurait constamment nulle, quelle que soit l'agitation, $c_s - c$ gardait donc constamment sa valeur maximum et BECKER mesurait vraiment l'augmentation de k . Dans nos expériences, au contraire, c se rapprochait constamment de c_s , la différence $c_s - c$ diminuait beaucoup en valeur relative, et le produit $k(c_s - c)$ augmentait peu malgré l'accroissement considérable de k . Le fait que V augmentait peu quand nous passions de $\omega = 0$ à $\omega = 5\,500$ ne peut donc s'interpréter qu'en admettant que le liquide violemment agité se trouvait pratiquement saturé d'oxygène.

On peut finalement conclure de cette discussion que les grandes valeurs que nous avons obtenues pour les vitesses d'absorption par cm² de surface de contact entre phases, malgré la saturation presque totale du liquide en oxygène, étaient dues à la fois à la présence de la substance oxydable et à l'efficacité de notre mode d'agitation.

III. — Vitesses d'absorption par unité de volume de solution.

Nous nous trouvions placés dans des conditions particulièrement favorables pour obtenir de grandes vitesses d'absorption par unité de volume de solution, puisque d'une part k était très grand et que, d'autre part, l'aire A par cm³ de liquide, comprise entre 21 et 114 cm², était beaucoup plus grande que dans les expériences réalisées par les autres chercheurs. C'est pourquoi nous sommes parvenus, malgré la saturation de nos solutions en oxygène, à obtenir des vitesses d'absorption par cm³ de liquide beaucoup plus grandes que toutes celles signalées dans la littérature, dans le cas de l'oxygène et de solutions aqueuses. Par exemple FIESER ⁽⁴⁵⁾, en agitant dans l'air, à 25°, dans un réacteur de 330 cm³, par secouage (210 mouvements de va-et-vient de 25 mm. d'amplitude par minute) 30 cm³ d'une solution contenant par litre 160 g de dithionite et 133 g de soude, a obtenu une vitesse d'absorption de 0,0037 cm³ par seconde et cm³ de solution. Avec la même solution, nous avons obtenu une vitesse de 0,037 cm³/s, soit exactement 10 fois celle de FIESER, ce qui prouve l'efficacité de notre système d'agitation. La plus grande vitesse d'absorption que nous ayons atteinte était de 1,7 cm³/s par cm³ de solution.

IV. — Conclusion.

Nos résultats présentent un double intérêt, indépendamment des conclusions que nous en avons déjà tirées dans le cas particulier des solutions cobalteuses et des solutions de dithionite de sodium. D'abord, nous avons atteint des vitesses d'absorption de l'oxygène dans les solutions salines aqueuses beaucoup plus grandes que toutes celles obtenues par d'autres chercheurs, aussi bien par unité de surface de contact entre phases que par unité de volume de solution. Par ailleurs, nous avons prouvé qu'il est possible de maintenir pratiquement saturée d'un gaz peu soluble une solution capable de réagir très rapidement avec ce gaz, et que le mode d'agitation que nous avons utilisé est vraisemblablement celui qui convient le mieux pour atteindre un tel but. Ce dernier résultat permet alors de considérer comme homogène, tout au moins de ce point de vue, la réaction entre la substance active et le gaz dissous à sa concentration de saturation. Malheureusement, nous ne sommes pas parvenus, de façon générale, à supprimer une seconde cause d'hétérogénéité de la réaction, celle provenant de l'action des parois. Un tel écueil, très fréquent en cinétique chimique, était d'autant plus gênant dans notre cas que les méthodes habituellement employées pour déterminer la part hétérogène de la réaction n'étaient pas applicables. C'est donc dans le sens d'une suppression totale, ou tout au moins d'un contrôle aussi étroit que possible de l'action des parois qu'il conviendrait d'améliorer notre technique pour obtenir des résultats satisfaisants à tous égards.

BIBLIOGRAPHIE

- (26) R. WOLLAK. — *Z. Anal. Chemie*, 1930, **80**, 1-4.
- (27) H. ZOCHER et H. J. SAECHTLING. — *Z. Anal. Chemie*, 1939, **117**, 392-400.
- (28) A. SANFOURCHE. — Le contrôle analytique dans l'industrie chimique minérale; Masson, 1936.
- (29) K. JELLINEK et E. JELLINEK. — *Z. physik. Chemie*, 1919, **93**, 325-335.
- (30) A. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ. — *Bull. Soc. Chim., Paris*, 1905, **33**, 931-944.
- (31) A. SEYEWETZ et P. KALMAR. — *Chimie et Industrie* 11^e Congrès, 1931, 527-532.
- (32) J. MEYER. — *Z. anorg. Chemie*, 1903, **34**, 43-61.
- (33) K. JELLINEK. — *Z. für Electrochemie*, 1911, **17**, 252-254.
- (34) R. SCHOLDER et G. DENK. — *Z. Anorg. Chemie*, 1935, **222**, 17-40.
- (35) H. BASSET et R. G. DURRANT. — *J. of. Chem. Soc.*, 1927, 1401-1468.
- (36) F. FOERSTER. — *Z. Anorg. Chemie.* — 1928, **177**, 61-70.
- (37) R. SCHOLDER et G. DENK. — *Z. Anorg. Chemie.*, 1935, **222**, 48-55.
- (38) SCHÜTZENBERGER et RISLER. — *Bull. Soc. Chim., France* 1873, **20**, 145-159.
- (39) J. KÖNIG et C. KRAUCH. — *Z. anal. Chemie* 1880, **49**, 270-282.
- (40) C. ENGLER. — *Berichte* 1900, **33**, 1102.
- (41) H. FRANZEN. — *Berichte*, 1906, **39**, 2069-2071.
- (42) M. NICLOUX. — *C.R. Ac. Sc.*, 1933, **196**, 616-618.
- (43) K. FUJINAWA. — *J. Chem. Soc. Jap.*, 1951, **54**, 160-161.
- (44) W. REINDERS et S. VLÈS. — *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas* 1925, **44**, 1-46.
- (45) L. FIESER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 2639-2647.
- (46) M. GOEHRING. — *Naturwissensch*, 1944, **32**, 42.
- (47) M. GOEHRING et H. STAMM. — *Angew. Chemie*, 1948, **A-60**, 147-155.
- (48) P. SCHLÄPFER, T. AUDYKOWSKI et A. BUKOWIECKI. — *Schw. Arch. Angew. Wiss. Tech.*, 1949, **15**, 308-316.
- (49) H. G. BECKER. — *Ind. Eng. Chem.*, 1924, **16**, 1220-1224.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

CHOIX, MISE AU POINT ET DESCRIPTION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

<i>Introduction</i>	3
I. Principales théories de l'absorption des gaz par les liquides	4
II. Possibilités d'exploitation des résultats expérimentaux	5

Choix des conditions expérimentales

I. Solutions oxydables	7
II. Réacteur — Mode d'agitation	8
III. Déclenchement de la réaction	10
IV. Mesure des vitesses d'absorption	11

Étude de l'appareil de mesure des vitesses d'absorption, sous pression constante.

I. Principe de l'appareil	13
II. Étude préliminaire	13
III. Étude théorique.....	14
A. — Écoulement dans la tubulure T et au déversoir D	15
1° Équation générale du phénomène.....	15
2° État de régime à débit constant $v = kt$	16
3° Établissement de l'état de régime au départ	16
4° État de régime à débit variable	18
B. — Chute de l'eau du déversoir jusqu'au niveau libre dans le tube B.....	19
C. — Étude de la colonne oscillante AB	20
1° Équation générale du phénomène	20
2° État de régime à débit constant $y = kt$	22
3° Établissement de l'état de régime au départ	22
4° État de régime à débit variable	23
5° Oscillations libres de la colonne A B... ..	24
IV. Vérification expérimentale des résultats obtenus avec l'appareil définitif.....	24
A. — Principe	24
B. — Résultats	25
1° Débits inférieurs à 20 cm ³ -sec	25
2° Débit supérieurs à 20 cm ³ -sec	26
C. — Conclusions.....	27

Description de l'ensemble de l'appareil et du mode opératoire.

I. Thermostat	29
II. Entraînement de l'agitateur. — Amortissement des vibrations	30
III. Remplissage de l'appareil avec de l'oxygène.....	30
IV. Enregistrement photographique des variations du niveau de l'eau dans le tube A.....	30
V. Introduction d'un catalyseur en cours de réaction..	31
VI. Exploitation des résultats expérimentaux	32

A. — Utilisation des plaques photographiques	32
1° Reproductibilité des résultats	32
2° Interprétation des courbes	32
B. — Dépouillement des courbes expérimentales	32
C. — Construction des courbes $\log_{10} v = f(\log_{10} c)$	33
D. — Exemple d'application de notre mode opératoire	33
Bibliographie	34

DEUXIÈME PARTIE

OXYDATION DES SOLUTIONS AMMONIACALES DE CHLORURE COBALTEUX.

<i>Introduction</i>	35
I. Terme initial et terme final de la réaction.....	36
II. Réalisation des expériences	38
A. — Préparation des solutions oxydables ...	38
B. — Domaines de concentrations étudiés	38
1° Cobalt	38
2° Ammoniac	38
3° Chlorure d'ammonium	39
C. — Tensions de vapeur des solutions	39
III. Résultats expérimentaux	40
A. — Quantités totales d'oxygène absorbées ..	40
B. — Vitesses d'absorption	41
1° Reproductibilité des courbes expérimentales	43
2° Allure générale des courbes	44
3° Ordres de la réaction	45
4° Influence des catalyseurs	47
5° Influence de la température	48
6° Influence de la pression de l'oxygène ..	48
IV. Discussion	48
A. — Schéma du cycle de réactions	48
B. — Réversibilité du cycle de réactions.....	50
C. — Accord entre la théorie précédente et nos résultats expérimentaux	51
D. — Conclusion	53
Bibliographie	53

TROISIÈME PARTIE

OXYDATION DES SOLUTIONS AQUEUSES DE DITHIONITE DE SODIUM.

Réalisation des Expériences.

A. — Conservation et manipulation du dithionite de sodium	54
B. — Analyse	54
1° Dosage du dithionite	55
2° Dosage du thiosulfate	55
3° Détermination de la teneur en SO ₂ ...	55
4° Dosage du sulfate	56
5° Remarques	56

C. — Composition des solutions oxydables ...	56	II. Produits de la réaction	68
D. — Préparation des solutions oxydables ...	56	A. — Travaux antérieurs	68
E. — Mesure des pH	57	B. — Expériences personnelles	69
<i>Étude de la stabilité des solutions de dithionite de sodium</i>		1° Interprétation de la limite définitive ..	69
<i>à l'abri de l'oxygène.</i>		2° Interprétation de la limite intermédiaire	70
A. — Nécessité de cette étude	57	3° Conclusion	70
B. — Mode opératoire. — Dosage du dithionite non décomposé	58	III. Vitesses d'absorption	71
C. — Exposé des travaux antérieurs	58	A. — Travaux antérieurs	71
D. — Résultats expérimentaux	59	B. — Expériences personnelles	71
1° Expériences en milieu tamponné	61	1° Reproductibilité des courbes expérimentales	72
2° Expériences en milieu non tamponné ..	62	2° Allure générale des courbes	73
3° Influence des conditions initiales	63	3° Ordres de la réaction	73
E. — Discussion	63	4° Influence du pH de la solution	77
1° Remarques sur quelques résultats des travaux antérieurs	63	5° Influence des catalyseurs	80
2° Essai d'interprétation de nos résultats expérimentaux	64	6° Influence de la pression de l'oxygène ..	80
F. — Utilisation des résultats précédents pour la réalisation et l'interprétation des expériences d'oxydation	64	IV. Discussion	80
<i>Expériences d'Oxydation.</i>		<i>Discussion de nos résultats expérimentaux du point de vue de l'étude des réactions entre gaz et liquides.</i>	
I. Quantités totales d'oxygène absorbées	65	I. Concentration en oxygène des solutions au cours de l'oxydation	81
A. — Travaux antérieurs	65	II. Vitesses d'absorption par unité d'aire A	82
1° Résultats	65	III. Vitesses d'absorption par unité de volume de solution	83
2° Discussion	65	IV. Conclusion	84
B. — Expériences personnelles	65	Bibliographie	84
1° Limite intermédiaire.—Limite définitive.	65	Table des matières	85
2° Reproductibilité des résultats	66		
3° Tension de vapeur des solutions ..	66		
4° Oxydation du sulfite de sodium ..	66		
5° Résultats expérimentaux	68		

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La Chimie du Plutonium.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 Juin 1956.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

JEAN SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1960).
